THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Karel KUNC

THÈSE

DYNAMIQUE DE RESEAU DE COMPOSES $A^N B^{8-N}$

PRESENTANT LA STRUCTURE DE LA BLENDE

Soutenue le 29 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. H. CURIEN — *Président*

M. BALKANSKI
M. NUSIMOVICI
R. PICK
H. BILZ

} *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ann. Phys., 1973-1974, t. *8*, pp. 319-401

MÉMOIRE DE THÈSE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES
(ASSOCIÉ AU C. N. R. S.)
UNIVERSITÉ DE PARIS VI

(Professeur M. BALKANSKI)

4, Place Jussieu — F 75230 - Paris Cedex 05

DYNAMIQUE DE RÉSEAU DE COMPOSÉS A^NB^{8-N} PRÉSENTANT LA STRUCTURE DE LA BLENDE

Par

KAREL KUNC

RÉSUMÉ

La dynamique de réseau de 15 composés présentant la structure de la blende est étudiée dans les termes du modèle de Karo-Hardy. Celui-ci est simplifié par une supposition concernant les polarisabilités mécaniques, définissant ainsi l'Approximation des Liaisons Déformables, caractérisée par 5 paramètres à long rayon d'action et 10 paramètres à court rayon d'action. Dans un but de comparaison, les modèles des ions rigides à 11 paramètres sont appliqués simultanément. Les courbes de dispersion et les densités du spectre des phonons sont calculées, à l'aide des deux modèles, pour 8 composés : ceux pour lesquels les mesures de diffusion de neutrons existent.

L'ajustement des paramètres des modèles est effectué en plusieurs étapes, qui correspondent aux différents degrés de simplification des forces à court rayon d'action. Les paramètres ainsi ajustés ne sont pas dépourvus de signification physique et leur comparaison révèle certaines tendances :

Les paramètres de forces entre premiers voisins varient comme des fonctions monotones de la distance interatomique. Leur traduction en paramètres de forces de valence (« Valence force field ») montre que l'interaction entre premiers voisins est dominée par les forces à deux corps dans les composés I-VII et par les forces à trois corps dans les composés IV-IV et III-V, les composés II-VI présentant un cas intermédiaire. La traduction des mêmes paramètres en forces d'étirement et de fléchissement de la liaison montre que le rapport fléchissement/étirement diminue avec l'ionicité du cristal, pour disparaître à l'approche de l'ionicité critique, où la transition de phase blende/structure NaCl a lieu.

Il ressort que la charge ionique statique (un des paramètres du modèle) est approximativement une fonction linéaire d'ionicité de Pauling. Cette variation est interprétée et les échelles thermochimique et spectroscopique d'ionicité sont comparées. Une modification de la définition de Pauling, qui pourrait remédier à certaine contradiction interne de cette dernière, est suggérée.

Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue à l'Université de Paris VI le 29 juin 1973 devant la Commission d'Examen : MM. H. CURIEN, *Président ;* M. BALKANSKI, M. NUSIMOVICI, R. PICK, H. BILZ, *Examinateurs* (*Numéro d'enregistrement au C. N. R. S. :* A. O. 10.034).

NOTA : Plusieurs tableaux de différentes données numériques ont été supprimés de la présente publication (voir liste, p. 401). L'auteur tient une copie à la disposition de lecteurs intéressés.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

SUMMARY

Lattice dynamics of several A^NB^{N-8} compounds having the zinc blende structure

Lattice dynamics of 15 compounds having the zinc-blende structure is studied in terms of the Karo-Hardy model. Its general form is simplified by an assumption concerning mechanical polarisabilities, which defines the Deformable Bond Approximation, described by 5 long range and 10 short-range parameters. For the sake of comparison, an 11-parameter Rigid Ion Model is applied at the same time. Dispersion curves and phonon densities of states are calculated, both in DBA and RIM, for 8 compounds: those for which the neutron diffraction measurements exist.

The numerical procedure for fitting the model parameters to the experimental data is decomposed into several stages, corresponding to various degrees of simplification in the description of short-range forces. Model parameters established it this way may be supposed to have some physical significance and their comparison for various compounds reveals definite trends:

Force parameters between first neighbours are found to be monotoneous functions of interatomic distance. When these forces are translated into Valence Force Field parameters, it turns out that the first-neighbour interaction is basically a two-body one in the I-VII compounds; on the contrary, in IV-IV and III-V compounds the three-body forces are needed for its description, whereas II-VI compounds represent an intermediate case. The same first-neighbour parameters, translated into bond-bending and bond-stretching forces, show that the ratio bond bending/stretching decreases with bond ionicity and disappears as the lattice approaches the critical value at which the phase transition ZB structure/NaCl structure occurs.

Static ionic charge (one of the fitted model parameters) is found to be approximately a linear function of Pauling ionicity and a simple analytical formula is derived for this correlation. Thermochemical and spectroscopic definitions of ionicity are compared and it is suggested how a simple modification of the definition of the Pauling scale can remove certain internal contradictions of the latter notion.

INTRODUCTION

Les composés minéraux A^NB^{8-N} présentant la structure cristalline de la blende ont des liaisons interatomiques variant de la structure covalente (composés IV-IV) à la structure la plus ionique (composés I-VII). Il est donc intéressant d'étudier la dynamique de reseau de tout l'ensemble de composés, afin d'examiner l'évolution des résultats avec l'ionicité ou avec d'autres paramètres caractérisant la liaison.

Ce mémoire présente une étude théorique de 15 composés de structure blende, pour lesquels les données expérimentales sont suffisamment complètes. Pour 7 d'entre eux, il a été possible d'obtenir des modèles complets, permettant de calculer les courbes de dispersion et se prêtant à toute sorte d'application : ce sont ces composés (soulignés 2 fois dans le tableau ci-dessous), pour lesquels existent des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur des phonons.

Nous utilisons un modèle à 15 paramètres tenant compte de la polarisation et de la déformation des orbitales électroniques. Ce modèle a été déjà appliqué avec succès à l'étude de la dynamique de réseau de la würtzite ; sa version actuelle, complétée et modifiée, que nous appelons l'Approximation des Liaisons Déformables (ALD), est un cas particulier du modèle Karo et Hardy (K.-H.). Pour comparaison, nous avons également établi pour tous les composés étudiés un modèle des ions rigides à 11 paramètres.

Dans le *premier chapitre* de ce mémoire, nous définissons les paramètres de l'ALD, en faisant appel à l'image physique — simplifiée, mais figurative — d'un cristal semi-ionique. Nous montrons ensuite comment le modèle de Karo-Hardy s'inscrit dans le cadre plus général de la théorie phénoménologique et nous obtenons l'ALD par simplification du modèle K.-H. Dans le chapitre premier, nous étudions aussi les différents modèles de forces à courte portée. Nous avons également été conduits à examiner les difficultés présentées par l'application de la condition d'équilibre entre forces à court et à long rayon d'action dans les cristaux semi-ioniques.

COMPOSÉS PRÉSENTANT LA STRUCTURE DE LA BLENDE (selon WYCKOFF).

Les cristaux soulignés sont étudiés dans le présent travail.
Pour les composés soulignés deux fois, il existe des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur les phonons.

Structure diamant	IV-IV	III-V		II-VI		I-VII	Autres
C	β-SiC	BN	GaP	BeS	CdS	CuF	MnS
Si		BP	GaAs	BeSe	CdTe	CuCl	MnSe
Ge		BAs	GaSb	BeTe	HgS	CuBr	Ga_2S_3
α-Sn		AlP	InP	ZnS	HgSe	CuI	Ga_2Se_3
		AlAs	InAs	ZnSe	HgTe	AgI	Ga_2Te_3
		AlSb	InSb	ZnTe			In_2Te_3
							Sm_3O
							$ZnSnAs_2$

Le *second chapitre* est consacré à la discussion de la problématique d'ajustement des paramètres des modèles aux données expérimentales. Ce problème ne se ramène pas à une simple question de calcul numérique. En effet, si l'on refuse les modèles qui ne sont que des formules d'extrapolation, il faut développer le procédé d'ajustement de façon que les paramètres obtenus présentent une signification physique acceptable. Nous avons analysé comment différentes quantités expérimentales dépendent des différents paramètres du modèle, afin d'élucider la question de savoir quels sont les paramètres (ou leurs combinaisons) que l'on peut obtenir à partir de chaque donnée expérimentale. En conséquence, nous avons décomposé le procédé d'ajustement en six étapes, chaque étape consistant à ajuster une nouvelle partie de l'ensemble des paramètres à l'aide de nouvelles données expérimentales. Le procédé commence par une version simplifiée de l'ALD, pour aboutir dans la sixième étape à la version la plus élaborée de notre modèle, comprenant 15 paramètres.

Les modèles ayant été ajustés, nous avons calculé les courbes de dispersion et les densités du spectre des phonons (les résultats de ce calcul sont groupés dans les appendices 1 et 2). Pour faciliter les applications ultérieures, nous avons enregistré sur bande magnétique les ensembles des vecteurs propres et des fréquences propres.

Le *chapitre 3* a pour objectif la recherche des relations entre les paramètres des différents modèles.

Les forces à court rayon d'action peuvent se décomposer en interactions centrales (à deux corps) et non centrales (à trois corps). Ainsi, nous avons trouvé que les forces centrales sont dominantes dans les composés I-VII, les forces non centrales sont dominantes dans les composés III-V et IV-IV, tandis que les composés II-VI présentent un cas intermédiaire. Ayant traduit les mêmes forces à courte portée en forces de fléchissement et d'étirement de la liaison, nous avons montré que les forces de fléchissement disparaissent lorsque l'ionicité tend vers la valeur critique pour laquelle se produit la transition de phase de la structure blende à la structure du chlorure de sodium. Son comportement est analogue à celui de la charge portée par la liaison qui a été constatée par Walter et Cohen.

Dans le cas des cristaux partiellement ioniques ou covalents, la charge ionique statique n'est qu'un paramètre formel. Nous avons montré que cette charge doit être considérée plutôt comme le moment dipolaire de la liaison que comme la charge résidant sur un ion.

Nous avons utilisé les échelles d'ionicité de Phillips et de Pauling et nous avons été amenés à en discuter la signification physique. Nous avons ensuite suggéré une modification de la notion de « résonance », introduite par Pauling : en remplaçant la superposition de 2 fonctions d'onde par un état mixte, on peut éviter quelques contradictions internes de la théorie sans pour autant affecter les valeurs numériques de l'échelle de Pauling.

Les principales formules de la dynamique de réseau et la notation utilisée, ainsi que les propriétés de symétrie de la blende, ont été données en *appendice 5*. Nous présentons, également en appendice (A3), des calculs permettant de connaître la répartition de la charge électronique dans la maille élémentaire — à partir de la structure de bandes de 15 composés présentant les structures blende et diamant. Dans l'*appendice 6*, nous étudions les propriétés de transformation du modèle de forces de valence, nous dérivons les critères de son applicabilité et nous présentons la critique de ce modèle. Enfin, dans l'*appendice 8*, nous reproduisons nos bibliographies des données expérimentales, à partir desquelles nous avons choisi les « données de départ » pour nos ajustements.

CHAPITRE PREMIER

APPROXIMATION DES LIAISONS DÉFORMABLES

1.1. Définition du modèle

Le modèle dont nous nous servons dans notre travail est dérivé de celui qui a été utilisé dans l'étude de la dynamique de réseau de la würtzite [1, 2]. Sa version actuelle, que nous appelons « Approximation des liaisons déformables » (ALD) est caractérisée par les paramètres suivants :

1) On attribue à chaque atome la charge ionique statique $\pm q$, comme si la liaison était purement ionique. La charge $+ q$ réside sur les sites $\kappa = 1$ (par exemple, Zn, $\boldsymbol{x}(0, \kappa) = \mathbf{0}$), la charge $- q$ sur les sites $\kappa = 2$ (par exemple S, $\boldsymbol{x}(0, \kappa) = a/4(111)$). Les déplacements $\boldsymbol{u}(l\kappa)$ des atomes font donc apparaître les moments dipolaires

$$\boldsymbol{p}(l\kappa) = \pm q\boldsymbol{u}(l\kappa) \qquad (1.1.1)$$

le signe $+$ correspond à $\kappa = 1$ et le signe $-$ à $\kappa = 2$.

2) Par suite des déplacements relatifs des noyaux A, B (A et B étant les voisins les plus proches), les couches électroniques subissent une déformation, qui se traduit par la création d'un moment dipolaire associé avec la liaison A — B

$$\boldsymbol{p}(\mathrm{A}, \mathrm{B}) = \gamma \frac{\boldsymbol{r}_0 \{ \boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(\mathrm{A}) - \boldsymbol{u}(\mathrm{B})) \}}{| \boldsymbol{r}_0 |^2} \qquad (1.1.2)$$

Ici $| \boldsymbol{r}_0 | = | \boldsymbol{x}(\mathrm{B}) - \boldsymbol{x}(\mathrm{A}) |$ est la distance entre les premiers voisins à l'équilibre et γ est la polarisabilité mécanique de la liaison A — B.

Pour que cette image s'inscrive dans le cadre du formalisme de la dynamique de réseau (notamment dans celui de la sommation d'Ewald, qui ne permet de calculer que le champ créé par des dipôles localisés en des sites bien déterminés), nous découpons artificiellement le dipôle $\boldsymbol{p}(\mathrm{A}, \mathrm{B})$ en deux parties $\boldsymbol{p}(\mathrm{A})$, $\boldsymbol{p}(\mathrm{B})$ que nous situons sur les sites respectifs des atomes A et B. A cette fin, nous divisons γ en deux polarisabilités γ_1, γ_2.

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \qquad (1.1.3)$$

qui sont donc des polarisabilités mécaniques individuelles des atomes et, par conséquent, chaque liaison contribue au moment dipolaire par :

$$\boldsymbol{p}(\mathrm{A})=\gamma_{\mathrm{A}}\frac{\boldsymbol{r}_0\{\boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(\mathrm{A})-\boldsymbol{u}(\mathrm{B}))\}}{|\boldsymbol{r}_0|^2} \qquad (1.1.4\,a)$$

$$\boldsymbol{p}(\mathrm{B})=\gamma_{\mathrm{B}}\frac{\boldsymbol{r}_0\{\boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(\mathrm{A})-\boldsymbol{u}(\mathrm{B}))\}}{|\boldsymbol{r}_0|^2}=-\gamma_{\mathrm{B}}\frac{\boldsymbol{r}_0\{\boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(\mathrm{B})-\boldsymbol{u}(\mathrm{A}))\}}{|\boldsymbol{r}_0|^2} \qquad (1.1.4\,b)$$

3) A l'équilibre, tous les noyaux, ainsi que la charge électronique, contribuent au champ électrique $\mathbf{E}_0(\boldsymbol{x})$ à l'intérieur du cristal. Les déplacements des cœurs, de même que la redistribution de la charge électronique ainsi provoquée par des déplacements, entraînent la modification du champ cristallin :

$$\mathbf{E}_0 \to \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}^{\mathrm{micro}} \qquad (1.1.5)$$

Le terme additionnel $\mathbf{E}^{\mathrm{micro}}(\boldsymbol{x})$ peut être tenu responsable de la création d'une troisième partie du moment dipolaire du site $(l\kappa)$: par voie de polarisation électrique

$$\boldsymbol{p}(l\kappa) = \alpha(\kappa)\mathbf{E}^{\mathrm{eff}}(l\kappa), \quad \kappa = 1, 2 \qquad (1.1.6)$$

et il est entendu que ce sont les mécanismes (1.1.1), (1.1.4) et (1.1.6) qui contribuent dans $\mathbf{E}^{\mathrm{eff}}$. Ce dernier champ a la valeur de $\mathbf{E}^{\mathrm{micro}}(\boldsymbol{x})$ sur le site $\boldsymbol{x}(l\kappa)$, diminuée de la contribution provenant du $\boldsymbol{p}(l\kappa)$; $\alpha(1)$, $\alpha(2)$ sont les polarisabilités électriques individuelles, leur somme

$$\alpha(1)/4 + \alpha(2)/4 \equiv \alpha/4 \qquad (1.1.7)$$

représente la polarisabilité électrique d'une liaison (4 étant le nombre de coordination). Nous verrons dans le chapitre 1.7, que α/v_a s'identifie à la partie électronique de la polarisabilité macroscopique du cristal. De même que pour γ_1, γ_2, les polarisabilités électriques $\alpha(1)$, $\alpha(2)$, définies par (1.1.6) ne sont, en général, qu'un découpage artificiel (1.1.7) de la polarisabilité macroscopique α.

4) Les forces dues au recouvrement des orbitales électroniques des atomes voisins sont couramment appelées « forces à court rayon d'action », car elles ne s'étendent pas plus loin que les orbitales mêmes. Comme cette dernière notion n'a pas une signification précise dans un cristal covalent ou semi-ionique, nous classons comme forces à court rayon d'action toute force qui n'a pas son origine dans les interactions décrites dans 1), 2), 3) et nous limitons leur rayon d'action aux deuxièmes voisins. Ces forces sont caractérisées par les paramètres tensoriels $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ et nous les examinerons dans le chapitre 1.4, car leur description n'est pas propre au présent modèle.

En résumé, l'ALD est définie par sa description des forces à long rayon d'action : les déplacements $\boldsymbol{u}(l\kappa)$ font apparaître les dipôles

$$\boldsymbol{p}(l\kappa) = \pm q\boldsymbol{u}(l\kappa) \pm \gamma_\kappa \sum_{\substack{(l'\kappa') \\ =4 \text{ voisins} \\ \text{du } (l\kappa)}} \frac{\boldsymbol{x}(l\kappa, l'\kappa')\{\boldsymbol{x}(l\kappa, l'\kappa')(\boldsymbol{u}(l\kappa)-\boldsymbol{u}(l'\kappa'))\}}{|\boldsymbol{x}(l\kappa, l'\kappa')|^2} + \alpha(\kappa)\mathbf{E}^{\mathrm{eff}}(l\kappa) \qquad (1.1.8)$$

(+ pour $\kappa = 1$, − pour $\kappa = 2$) où $\mathbf{E}^{\mathrm{eff}}(l\kappa)$ est le champ électrique au site $(l\kappa)$ dû aux dipôles (1.1.8) sur tous les autres sites du cristal.

1.2. Justifications historiques

L'équation (1.1.2), qui définit la polarisabilité mécanique est inspirée par d'anciens travaux [3, 4]. Von Hippel [3] suggère de représenter la piézoélectricité de certains solides par des réseaux de dipôles, associés aux liaisons entre atomes. Birman [4] y ajoute l'hypothèse, que chaque dipôle suit la direction de sa liaison et que sa grandeur ne dépend que de la distance des deux noyaux aux extrémités — lorsque ceux-ci se déplacent.

Pour simplifier le problème, considérons une molécule diatomique AB (fig. 1.2.1 *a*) : selon l'hypothèse de Birman, son moment dipolaire s'écrit :

$$\boldsymbol{p} = p(r)\frac{\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}|} \qquad (1.2.1)$$

Lorsque les noyaux A, B se trouvent dans leurs positions d'équilibre (fig. 1.2.1 *b*), $r = r_0$ et nous définissons la charge ionique statique q par

$$p(r_0) = -qr_0 \qquad (1.2.2)$$

Dans les cas où AB est un composé ionique, la charge q ainsi définie est celle de l'ion métallique.

Lorsque les noyaux se déplacent par rapport à leurs positions d'équilibre, le moment dipolaire peut être développé en série :

$$p(r) = p(r_0) + \left[\frac{\partial p}{\partial r}\right]_{r_0}(|\boldsymbol{r}| - |\boldsymbol{r}_0|) + \ldots \qquad (1.2.3)$$

On définit alors le coefficient γ par la relation [1]

$$\left[\frac{\partial p}{\partial r}\right]_{r_0} = -q - \gamma \qquad (1.2.4)$$

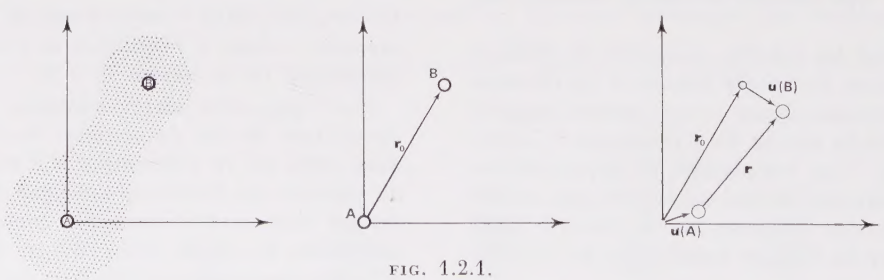


FIG. 1.2.1.

[1] Nous montrerons dans la suite, que les calculs sont simplifiés par l'introduction de q dans l'équation (1.2.4). Le coefficient γ ainsi défini correspond au signe près à celui utilisé dans [1, 2].

On peut exprimer $\boldsymbol{r}$ en termes des déplacements $\boldsymbol{u}(A)$ et $\boldsymbol{u}(B)$ des atomes A et B (fig. 1.2.1 *c*) :

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{u}(B) - \boldsymbol{u}(A)$$

Si $\boldsymbol{u}(B) - \boldsymbol{u}(A)$ est petit devant r_0, on développe :

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{r}| &= |\boldsymbol{r}_0| + \frac{\boldsymbol{r}_0}{|\boldsymbol{r}_0|}(\boldsymbol{u}(B) - \boldsymbol{u}(A)) + \dots \\ \frac{1}{|\boldsymbol{r}|} &= \frac{1}{|\boldsymbol{r}_0|} - \frac{\boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(B) - \boldsymbol{u}(A))}{|\boldsymbol{r}_0|^3} + \dots \end{aligned} \tag{1.2.5}$$

Les équations (1.2.1)-(1.2.5) conduisent à

$$\begin{aligned} p(r)\frac{\boldsymbol{r}}{|\boldsymbol{r}|} &= p(r_0)\frac{\boldsymbol{r}_0}{|\boldsymbol{r}_0|} \\ &+ q\boldsymbol{u}(A) - q\boldsymbol{u}(B) + \gamma\frac{\boldsymbol{r}_0\{\boldsymbol{r}_0(\boldsymbol{u}(A) - \boldsymbol{u}(B))\}}{|\boldsymbol{r}_0|^2} \end{aligned} \tag{1.2.6}$$

Le premier terme de (1.2.6) est le dipôle permanent de la molécule. La sommation sur toutes les liaisons fera disparaître ce terme. Le deuxième terme correspond aux dipôles créés par les déplacements des charges ponctuelles $\pm q$. Néanmoins, la relation (1.2.2) nous suggère qu'il convient de considérer $\rightarrow qr_0$ comme le moment dipolaire de la liaison, plutôt que $\pm q$ comme la charge résidant sur les ions A et B. Le troisième terme de (1.2.6) exprime la polarisation mécanique, dont notre développement n'a retenu que la composante parallèle avec la liaison ; le paramètre γ défini par (1.2.4) est la polarisabilité mécanique de la liaison.

Il devient clair, que pour le cristal le choix des définitions (1.1.1), (1.1.2) a été dicté par analogie avec l'équation (1.2.6). Notons cependant, que nous ne cherchons pas à aller au-delà et à améliorer les définitions (1.2.2) et (1.2.4) afin qu'elles deviennent applicables au cristal. Comme le moment dipolaire d'une maille élémentaire est nul dans les cristaux ayant la structure de la blende, il nous faudrait examiner des volumes aussi artificiels que mal définis ; par exemple, le volume occupé par une liaison dans le cristal.

Dans le chapitre 3.3, nous allons encore retrouver l'utilité des analogies entre le cristal AB et la molécule AB ; ceci nous permettra de mieux comprendre la nature physique de q, défini par l'équation (1.1.1) comme un paramètre formel du modèle.

1.3. **Parenté de l'ALD avec d'autres modèles**

Parmi les modèles couramment utilisés pour la dynamique de réseau, trois tiennent compte de la déformation de la charge électronique (polarisation des ions) : le modèle de Mashkevitch et Tolpygo [5-7], le « shell model » [8, 9] ou « breathing shell model » [10, 11] et le modèle de Karo et Hardy [12], nommé aussi « deformation dipole model ». Le « shell model », ainsi que celui de Mashkevitch et Tolpygo ont déjà été appliqués à des composés de la structure blende, comme nous le rapportons dans le chapitre 1.5. Le modèle de Karo-Hardy a été conçu principalement pour des cristaux ioniques (comme le « shell model » à l'origine) et son application s'est limitée jusqu'à présent aux cristaux de la structure NaCl [13-16]. Notre approximation des liaisons déformables est un cas particulier du modèle Karo-Hardy.

Avant de préciser comment l'ALD est défini dans le langage du modèle K.-H., nous allons montrer de quelle façon le formalisme de Karo et Hardy s'inscrit dans le cadre général de la théorie phénoménologique.

De la même façon que l'énergie potentielle, le moment dipolaire $\mathbf{M}(\dots \boldsymbol{r}(l\kappa)\dots)$ du cristal, lui aussi, peut être développé par rapport aux déplacements :

$$\overline{\mathrm{M}}_\alpha = \overline{\mathrm{M}}^0_\alpha + \sum_{l\kappa\beta}\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa)u_\beta(l\kappa) + \dots \tag{1.3.1}$$

(réf. [17], p. 244, réf. [73], éq. (2.3.3)). Ici $\overline{\mathbf{M}}^0$ est le moment dipolaire permanent et les $\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}$

$$\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa) \equiv \frac{\partial \mathrm{M}_\alpha(\dots \boldsymbol{r}(l\kappa)\dots)}{\partial u_\beta(l\kappa)}\bigg|_0 \tag{1.3.2}$$

sont évalués à l'équilibre. Si le cristal est déplacé en tant que corps rigide

$$u_\alpha(l\kappa) = \varrho_\alpha \tag{1.3.3}$$

son moment dipolaire (1.3.1) ne change pas, par conséquent, la neutralité du cristal se traduit par la condition

$$\sum_{l\kappa}\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa) = 0 \tag{1.3.4}$$

La symétrie du cristal par rapport aux opérations $\{\mathbf{S} \mid \boldsymbol{v}(S) + \boldsymbol{x}(m)\}$, qui transforment le site $(l\kappa)$ en (LK) (voir éq. (A5.9)), impose aux paramètres $\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}$ la loi de transformation

$$\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(\mathrm{LK}) = \sum_{\mu\nu}\mathrm{S}_{\alpha\mu}\mathrm{S}_{\beta\nu}\overline{\mathrm{M}}_{\mu\nu}(l\kappa) \tag{1.3.5}$$

(voir [17], éq. (6.5.6 *b*)) ; en choisissant dans (1.3.5) une translation primitive

$$\{\mathbf{E} \mid \boldsymbol{x}(m)\} \tag{1.3.6}$$

nous trouvons donc que

$$\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa) \text{ est indépendant de } l \tag{1.3.7}$$

grâce à la périodicité du réseau.

Au lieu de développer une théorie phénoménologique à partir de (1.3.1), nous décomposons $\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa)$ en

$$\overline{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}(l\kappa) \equiv \sum_{l'\kappa'}\mathrm{M}_{\alpha\beta}(l'\kappa' ; l\kappa) \tag{1.3.8}$$

et choisissons chaque paramètre $\mathrm{M}_{\alpha\beta}(l\kappa ; l'\kappa')$ de telle façon qu'il exprime la composante α du moment dipolaire, qui est induit sur le site $(l\kappa)$, lorsque l'atome sur le site $(l'\kappa')$ se déplace d'une unité dans la direction β. Nous pouvons aussi dire que les $\mathrm{M}_{\alpha\beta}(l\kappa ; l'\kappa')$ sont définis de sorte que

$$p_\alpha(l\kappa) = \sum_{l'\kappa'}\mathrm{M}_{\alpha\beta}(l\kappa ; l'\kappa')u_\beta(l'\kappa') \tag{1.3.9}$$

Il faut toutefois remarquer, que cette définition est, dans une certaine mesure arbitraire : et ceci autant que la notion du « moment dipolaire du site $(l\kappa)$ ».

Comme seuls les coefficients $\overline{M}_{\alpha\beta}(l\kappa)$ sont des quantités observables, chaque définition des paramètres $M_{\alpha\beta}(l\kappa;l'\kappa')$, ou plus précisément chaque choix de décomposition (1.3.8), équivaut à choisir un modèle.

Les conditions (1.3.4), (1.3.5) et (1 3.7) se traduisent en termes de $M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$

$$\sum_{l\kappa l'\kappa'} M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') = 0 \tag{1.3.10}$$

$$M_{\alpha\beta}(\mathrm{LK}\,;\,\mathrm{L'K'}) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu}S_{\beta\nu}M_{\mu\nu}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \tag{1.3.11}$$

$$M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \text{ ne dépend que de } l-l' \tag{1.3.12}$$

Il est commode de diviser $M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ en une somme de deux parties :

$$M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') = e_{\alpha\beta}(l\kappa)\delta_{ll'}\delta_{\kappa\kappa'} + m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \tag{1.3.13}$$

Ceci peut faciliter notre choix du modèle (notre définition des $M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$), car nous pouvons interpréter le moment dipolaire $\boldsymbol{p}(l\kappa)$ (1.3.9) comme provenant de deux mécanismes : déplacement $\boldsymbol{u}(l\kappa)$ de la charge $e_{\alpha\beta}(l\kappa)$ du site $(l\kappa)$ et déformation de la charge électronique dans le cristal :

$$p_\alpha(l\kappa) = \sum_\beta e_{\alpha\beta}(l\kappa)u_\beta(l\kappa) + \sum_{l'\kappa'\beta} m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')u_\beta(l'\kappa') \tag{1.3.14}$$

Il faut cependant exiger que dans une translation du cristal en tant que corps rigide (1.3.3), les $e_{\alpha\beta}$ se comportent comme des charges et $m_{\alpha\beta}$ comme des déformations : il ne doit apparaître sur le site $(l\kappa)$ que le dipôle

$$\sum_\beta e_{\alpha\beta}(l\kappa)\rho_\beta \tag{1.3.15}$$

car aucune « déformation » n'a lieu. La combinaison de (1.3.3), (1.3.14) et (1.3.15) nous révèle qu'il faut exiger

$$\sum_{l'\kappa'} m_{\alpha\beta}(l\kappa,\,l'\kappa') = 0 \tag{1.3.16}$$

ce qui implique

$$e_{\alpha\beta}(l\kappa) = \sum_{l'\kappa'} M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \tag{1.3.17}$$

pour pouvoir interpréter (1.3.13) comme « charges + déformations » (et aussi pour ne pas introduire dans (1.3.13) des paramètres redondants, par rapport aux $M_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$). Notons, que cette interprétation, commode et figurative, est en même temps un peu arbitraire, notamment dans la même mesure que la répartition (1.3.13). La notion de la « charge du site $(l\kappa)$ » n'a pas, non plus, de signification physique hors de (1.3.13), c'est-à-dire en dehors d'un modèle particulier. Malgré la relation (1.3.17), notre liberté de choix de $e_{\alpha\beta}(l\kappa)$ n'est que peu limitée par le formalisme même : (1.3.10), (1.3.11) se traduisent en termes de $e_{\alpha\beta}$ et $m_{\alpha\beta}$ par

$$\sum_{l\kappa} e_{\alpha\beta}(l\kappa) = 0 \tag{1.3.18}$$

$$e_{\alpha\beta}(\mathrm{LK}) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu}S_{\beta\nu}e_{\mu\nu}(l\kappa) \tag{1.3.19 a}$$

$$m_{\alpha\beta}(\mathrm{LK}\,;\,\mathrm{L'K'}) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu}S_{\beta\nu}m_{\mu\nu}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \tag{1.3.19 b}$$

donc, compte tenu de (1.3.12)

$$e_{\alpha\beta}(l\kappa) \text{ ne dépend de } l \tag{1.3.20 a}$$

$$m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \text{ ne dépend que de } l-l' \tag{1.3.20 b}$$

et la condition de neutralité du cristal (1.3.18) s'écrit alors

$$\sum_\kappa e_{\alpha\beta}(\kappa) = 0 \tag{1.3.21}$$

Le modèle de Karo et Hardy décrit les interactions entre atomes par les paramètres $e_{\alpha\beta}(\kappa)$, $m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ que nous avons introduits ci-dessus, par les polarisabilités électriques $\alpha_{\mu\nu}(\kappa)$ et par les forces à court rayon d'action $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ [1]. Le dipôle induit sur le site $(l\kappa)$ s'écrit chez K.-H.

$$p_\mu(l\kappa) = \sum_\nu e_{\mu\nu}(\kappa)u_\nu(l\kappa) + \sum_{l'\kappa'\nu} m_{\mu\nu}(l\kappa;l'\kappa')u_\nu(l'\kappa') + \sum_\nu \alpha_{\mu\nu}(\kappa)E^{\mathrm{eff}}_\nu(l\kappa) \tag{1.3.22}$$

et la force qui agit sur ce dipôle ([17], éq. (6.4.14))

$$F_\alpha(l\kappa) = -\sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')u_\beta(l'\kappa') + \sum_{\kappa\beta} e_{\alpha\beta}(\kappa)E^{\mathrm{eff}}_\beta(l\kappa) + \sum_{l'\kappa'\beta} m_{\beta\alpha}(l'\kappa'\,;\,l\kappa)E^{\mathrm{eff}}_\beta(l'\kappa') \tag{1.3.23}$$

Dans un cristal de la structure blende, la loi de transformation (1.3.19 *b*) impose aux $m_{\alpha\beta}$ la même symétrie que nous avons dérivé pour $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ (voir (A5.20)), la matrice $\| m_{\alpha\beta} \|$ typique est donc (lorsque $(l\kappa)$, $(l\kappa')$ sont les premiers voisins dans la blende) :

$$\| m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l\kappa') \| = \frac{1}{3}\left[\begin{array}{ccc|ccc} +4\gamma_1 & 0 & 0 & -\gamma_1 & -\gamma_3 & -\gamma_3 \\ 0 & +4\gamma_1 & 0 & -\gamma_3 & -\gamma_1 & -\gamma_3 \\ 0 & 0 & +4\gamma_1 & -\gamma_3 & -\gamma_3 & -\gamma_1 \\ \hline +\gamma_2 & +\gamma_4 & +\gamma_4 & -4\gamma_2 & 0 & 0 \\ +\gamma_4 & +\gamma_2 & +\gamma_4 & 0 & -4\gamma_2 & 0 \\ +\gamma_4 & +\gamma_4 & +\gamma_2 & 0 & 0 & -4\gamma_2 \end{array}\right] \begin{array}{l} \kappa=1 \\ \\ \\ \kappa=2 \\ \\ \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & & \\ \kappa'=1 & & \kappa'=2 \end{array} \tag{1.3.24}$$

[1] Nous généralisons pour un cristal arbitraire la présentation des références originales [12-16], écrite pour des cristaux de la structure NaCl.

où nous avons utilisé (1.3.16) pour calculer les blocs diagonaux. Les paramètres $e_{\alpha\beta}(\kappa)$, $\alpha_{\mu\nu}(\kappa)$ sont respectivement simplifiés en

$$e(1) = -e(2) \quad ; \quad \alpha(1) \quad ; \quad \alpha(2) \qquad (1.3.25)$$

La comparaison de (1.3.22) avec formule (1.1.8), écrite cette fois-ci avec $\boldsymbol{u}(l\kappa) = 0$, nous révèle que dans l'ALD

$$m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') = \mp\,\gamma_\kappa \frac{x_\alpha(l\kappa,\,l'\kappa')x_\beta(l\kappa\,;\,l'\kappa')}{|\,\boldsymbol{x}(l\kappa\,;\,l'\kappa')\,|^2} \qquad (1.3.26)$$

avec — pour $\kappa = 1$, + pour $\kappa = 2$, notre approximation ALD donc impose à la forme générale (1.3.24) du modèle K.-H. la condition

$$\gamma_3 = \gamma_1 \quad \text{et} \quad \gamma_4 = \gamma_2 \qquad (1.3.27)$$

Pour expliquer la signification physique des paramètres γ_1, γ_2 et surtout γ_3, γ_4, nous pouvons reproduire le raisonnement que Karo et Hardy ont fait sur les cristaux de la structure NaCl [12, 18] :

Soit $m_+(r)$ le moment dipolaire induit sur l'ion positif lorsque l'ion négatif le plus proche se trouve à la distance r et qu'il soit dirigé le long de la ligne +—, dans le sens de + vers —.

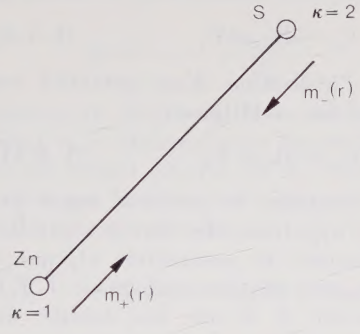


FIG. 1.3.1.

La fonction $m_-(r)$ est définie d'une façon analogue et K.-H. supposent que $m_\pm(r)$ sont proportionnelles au potentiel répulsif entre les premiers voisins.

Le même calcul que celui développé dans le chapitre 1.2 nous permet de trouver [18]

$$m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') = \left[m'_\kappa(r_0) - \frac{m_\kappa(r_0)}{r_0}\right]\frac{x_\alpha(l\kappa\,;\,l'\kappa')x_\beta(l\kappa\,;\,l'\kappa')}{|\,\boldsymbol{x}(l\kappa\,;\,l'\kappa')\,|^2} + \delta_{\alpha\beta}\frac{m_\kappa(r_0)}{r_0} \qquad (1.3.28)$$

(pour $(l\kappa) \neq (l'\kappa')$ premiers voisins) et de remplacer les quatre paramètres $\gamma_1 \ldots \gamma_4$ par les quatre constantes $m_\kappa(r_0)$, $m'_\kappa(r_0)$, $\kappa = 1, 2$:

$$\gamma_1 = -\,m'_1(r_0) - 2m_1(r_0)/r_0 \qquad (1.3.29\,a)$$
$$\gamma_2 = +\,m'_2(r_0) + 2m_2(r_0)/r_0 \qquad (1.3.29\,b)$$
$$\gamma_3 = -\,m'_1(r_0) + m_1(r_0)/r_0 \qquad (1.3.29\,c)$$
$$\gamma_4 = +\,m'_2(r_0) - m_2(r_0)/r_0 \qquad (1.3.29\,d)$$

Les équations précédentes peuvent être inversées comme suit

$$m_1(r_0) = (-\gamma_1 + \gamma_3)r_0/3 \qquad (1.3.30\,a)$$
$$m'_1(r_0) = (-\gamma_1 - 2\gamma_3)/3 \qquad (1.3.30\,b)$$
$$m_2(r_0) = (+\gamma_2 - \gamma_4)r_0/3 \qquad (1.3.30\,c)$$
$$m'_2(r_0) = (+\gamma_2 + 2\gamma_4)/3 \qquad (1.3.30\,d)$$

L'ALD nous impose (1.3.27), donc

$$m_\kappa(r_0) = 0, \qquad \kappa = 1, 2 \qquad (1.3.31)$$
$$m'_\kappa(r_0) = \mp\,\gamma_\kappa \qquad (1.3.32)$$

(avec — pour $\kappa = 1$, + pour $\kappa = 2$). Le moment dipolaire d'une *liaison*, que nous avons considéré dans le chapitre 1.2, s'exprime en termes de $m_\kappa(r)$, $\kappa = 1, 2$, comme

$$p(r) = m_1(r) - m_2(r) + e(2)r \qquad (1.3.33)$$

(voir fig. 1.3.1) [1]. Compte tenu de (1.3.31), (1.3.32), cette équation est équivalente aux définitions de q et γ (1.2.2), (1.2.4) seulement si nous écrivons dans le formalisme K.-H.

$$e(1) = q \quad ; \quad e(2) = -\,q \qquad (1.3.34)$$

Cette correspondance n'est guère surprenante; toutefois, nous nous apercevons sur ce point, qu'il y a une différence de vues entre l'ALD et les anciens travaux de Karo et Hardy [12-16] : au lieu de considérer $e(\kappa)$ comme un paramètre formel, K.H. ont fixé sa valeur d'avance à la charge des ions libres :

$$e(1) = +\,ne \quad ; \quad e(2) = -\,ne \qquad (1.3.35)$$

avec $n = 1$ dans les halogénures alcalins. Dans le même esprit chez K.-H., les dipôles de déformation $m_\kappa(r)$ indiquent la déformation des couches électroniques — par rapport aux orbitales des ions libres, hors du cristal [2]. Cette conception peut se justifier dans les cristaux fortement ioniques, où la question d'appartenance des électrons à l'un ou à l'autre atome ne nous pose pas de problème et où, par conséquent, les comparaisons avec les ions libres sont possibles. Ceci est précisément le cas pour lequel le modèle K.-H. a été conçu et auquel il a été appliqué jusqu'à présent. Par contre, dans les cristaux semi-ioniques ou covalents, la distribution de la charge électronique ne rappelle en rien les orbitales des ions isolés et nous sommes contraints, pour définir les déformations et les dipôles de toute sorte, de nous référer uniquement à la densité électronique dans un cristal en équilibre (lorsque toutes les $\boldsymbol{u}(l\kappa) = 0$). La comparaison des deux points de vue devient encore plus claire, si nous écrivons (1.3.33) pour $r = r_0$, avec les caractéristiques de l'ALD dans la première partie et avec celles de K.-H. dans la deuxième :

$$-\,qr_0 = m_1(r_0) - m_2(r_0) - ner_0 \qquad (1.3.36)$$

La charge q doit son origine à la charge du cœur + ne, mais cette dernière est modifiée par $m_1(r_0)/r_0$, $m_2(r_0)/r_0$, car les orbitales électroniques sont déformées par rapport à celles des ions libres.

[1] Le terme $e(2)r$ tient compte du fait, que le dipôle $m_2(r)$ n'était pas défini dans le même système de coordonnées que $m_1(r)$.

[2] Si nous revenons à la définition des $m_\pm(r)$, nous trouvons que même à l'équilibre le dipôle $m_\kappa(r_0) \neq 0$ existe sur les sites $\kappa = 1,2$.

Constatons enfin, que les fonctions $p(r)$ ou $\hat{m}_\kappa(r)$ ne sont qu'une aide visuelle pour saisir la signification physique des $\gamma_1 \ldots \gamma_4$. Cette aide est valable dans la mesure où la supposition principale est justifiée : supposition que les dipôles suivent la ligne reliant les deux voisins en question. Il est possible que dans les cristaux covalents, cette interprétation ne traduise pas correctement la réalité, bien que le nombre de paramètres $m_\kappa(r_0)$, $m'_\kappa(r_0)$ soit le même que celui des paramètres $\gamma_1 \ldots \gamma_4$.

Pour conclure le chapitre des comparaisons avec d'autres modèles, rappelons le fait évident que l'ALD dégénère en modèle des ions rigides (RIM) lorsqu'on impose

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \alpha(1) = \alpha(2) = 0 \qquad (1.3.37)$$

1.4. Forces à court rayon d'action

Comme nous l'avons fait remarquer dans le chapitre 1.1, nous traitons comme force à court rayon d'action (FCRA) toute force qui ne doit pas son origine aux mécanismes décrits dans 1), 2), 3) du chapitre 1.1.

Dans le formalisme de la dynamique de réseau, des FCRA sont décrites par les paramètres de force $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ (paramètres tensoriels, paramètres généralisés), qui sont définis par l'éq. (A5.16) de telle sorte que la force agissant sur l'atome $(l\kappa)$ soit

$$F_\alpha(l\kappa) = -\sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')u_\beta(l'\kappa') \quad \text{(A5.17), (1.4.1)}$$

Les limitations imposées aux $\Phi_{\alpha\beta}$ par la symétrie de réseau sont traitées dans l'appendice 5. Discutons maintenant des limitations supplémentaires imposées par les *modèles* des FCRA.

1.4.1. **Forces centrales.** — Supposons que le potentiel du réseau puisse s'exprimer comme la somme des interactions entre paires d'atomes décrites par des potentiels qui ne dépendent que de la distance des atomes à un moment donné :

$$\Phi(\ldots \boldsymbol{r}(l\kappa)\ldots) = \frac{1}{2}\sum_{l\kappa}\sum_{l'\kappa'}{}' \varphi_{\kappa\kappa'}(|\,\boldsymbol{r}(l\kappa) - \boldsymbol{r}(l'\kappa')\,|) \qquad (1.4.2)$$

(le signe ′ signifie que les termes $(l\kappa) = (l'\kappa')$ doivent être omis). Les interactions sont centrales, car la force

$$\mathbf{F}(l\kappa) \equiv -\nabla_{(l\kappa)}\Phi(\ldots \boldsymbol{r}(l\kappa)\ldots) = \frac{\boldsymbol{r}(l'\kappa') - \boldsymbol{r}(l\kappa)}{|\,\boldsymbol{r}(l'\kappa') - \boldsymbol{r}(l\kappa)\,|}\,\varphi' \qquad (1.4.3)$$

est dirigée suivant la droite qui joint les atomes $(l\kappa)$, $(l'\kappa')$. En dérivant deux fois (1.4.2) par rapport aux déplacements $\boldsymbol{u}(l\kappa)$, nous obtenons après calcul :

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa') = \left[\left[\frac{x_\alpha x_\beta}{|\,\boldsymbol{x}\,|^3} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\,\boldsymbol{x}\,|}\right]\varphi'_{\kappa\kappa'}(r) - \frac{x_\alpha x_\beta}{|\,\boldsymbol{x}\,|^2}\,\varphi''_{\kappa\kappa'}(r)\right]_{r=|\boldsymbol{x}|} \qquad (1.4.4)$$

Dans l'équation (1.4.4)

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}(l\kappa\,;\,l'\kappa') \equiv \boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}(l\kappa) \qquad \text{et} \qquad (l\kappa) \neq (l'\kappa')$$

Si les interactions entre les premiers et deuxièmes voisins dans la blende s'expriment par les potentiels centraux $\varphi_{12}(r)$, $\varphi_{11}(r)$ et $\varphi_{22}(r)$, la formule (1.4.4) nous donne pour les paramètres généralisés définis par (A5.20) les expressions suivantes :

$$A = -2\varphi'_{12}(r_0)/3r_0 - \varphi''_{12}(r_0)/3 \qquad (1.4.5)$$
$$B = +\varphi'_{12}(r_0)/3r_0 - \varphi''_{12}(r_0)/3 \qquad (1.4.6)$$
$$C_1 = -\varphi'_{11}(r_1)/2r_1 - \varphi''_{11}(r_1)/2 \qquad (1.4.7)$$
$$D_1 = +\varphi'_{11}(r_1)/2r_1 - \varphi''_{11}(r_1)/2 \qquad (1.4.8)$$
$$E_1 = 0 \qquad (1.4.9)$$
$$F_1 = -\varphi'_{11}(r_1)/r_1 \qquad (1.4.10)$$
$$C_2 = -\varphi'_{22}(r_1)/2r_1 - \varphi''_{22}(r_1)/2 \qquad (1.4.11)$$
$$D_2 = +\varphi'_{22}(r_1)/2r_1 - \varphi''_{22}(r_1)/2 \qquad (1.4.12)$$
$$E_2 = 0 \qquad (1.4.13)$$
$$F_2 = -\varphi'_{22}(r_1)/r_1 \qquad (1.4.14)$$

avec

$$r_0 = a\sqrt{3}/4 \quad ; \quad r = a\sqrt{2}/2 \qquad (1.4.15)$$

Quatre constantes de force C_1, D_1, E_1, F_1 sont alors remplacées par deux paramètres $\varphi'_{11}(r_1)$, $\varphi''_{11}(r_1)$. Il existe donc, parmi les quatre, au maximum deux constantes indépendantes et la supposition des forces centrales équivaut à imposer deux relations entre C_1, D_1, E_1, F_1 :

$$E_1 = 0 \quad ; \quad C_1 - D_1 = F_1 \qquad (1.4.9),\ (1.4.16)$$

De même, l'utilisation d'un potentiel central $\varphi_{22}(r)$ nous impose les conditions

$$E_2 = 0 \quad ; \quad C_2 - D_2 = F_2 \qquad (1.4.11),\ (1.4.17)$$

En ce qui concerne le potentiel entre premiers voisins $\varphi_{12}(r)$, l'hypothèse des forces centrales n'entraîne aucune économie de paramètres et, par conséquent, il n'existe aucune relation analogue à (1.4.16), (1.4.9), qui permettrait, A, B une fois donnés, de vérifier si les paramètres

$$\varphi'_{12}(r_0) = r_0(B - A) \qquad (1.4.18)$$
$$\varphi''_{12}(r_0) = -A - 2B \qquad (1.4.19)$$

calculés formellement à partir de (1.4.5), (1.4.6), correspondent à un potentiel central $\varphi_{12}(r)$; en d'autres termes, on ne peut pas savoir, si le modèle de forces centrales est applicable ou non.

Pour compléter les transformations qui font correspondre les tenseurs de force aux paramètres du modèle à forces centrales, nous écrivons les relations inverses des équations (1.4.7)-(1.4.14) :

$$\varphi'_{11}(r_1) = +r_1(D_1 - C_1) \equiv -r_1F_1 \qquad (1.4.20)$$
$$\varphi''_{11}(r_1) = -C_1 - D_1 \qquad (1.4.21)$$
$$\varphi'_{22}(r_1) = +r_1(D_2 - C_2) \equiv -r_1F_2 \qquad (1.4.22)$$
$$\varphi''_{22}(r_1) = -C_2 - D_2 \qquad (1.4.23)$$

Ces équations supposent toutefois que les relations (1.4.9), (1.4.13), (1.4.17) soient satisfaites.

Le cas où

$$0 = [\varphi'_{\kappa\kappa'}(r)]_{r=|\,\boldsymbol{x}\,(l\kappa\,;\,l'\kappa')|} \qquad (1.4.24)$$

est un cas particulier du modèle de forces centrales, qui est appelé couramment le « modèle de ressorts ».

Le développement du potentiel $\varphi_{\kappa\kappa'}$ autour de la position d'équilibre $r^0_{\kappa\kappa'} \equiv |\, \boldsymbol{x}(l\kappa\,;\, l'\kappa')\,|$ s'écrit en ce cas

$$\varphi_{\kappa\kappa'}(r)=\varphi_{\kappa\kappa'}\left(r^0_{\kappa\kappa'}\right)+\frac{1}{2}\,\varphi''_{\kappa\kappa'}\left(r^0_{\kappa\kappa'}\right)\left(r-r^0_{\kappa\kappa'}\right)^2+\ldots \quad (1.4.25)$$

Si l'on néglige les termes d'ordre supérieur à 2, ce potentiel est le potentiel typique d'un ressort à rigidité $\varphi''_{\kappa\kappa'}\left(r^0_{\kappa\kappa'}\right)$. Les oscillations sont harmoniques autour de la position d'équilibre $r^0_{\kappa\kappa'}$.

A titre d'exemple, supposons que les potentiels $\varphi_{11}(r)$, $\varphi_{22}(r)$ utilisés ci-dessus soient des potentiels de ressort :

$$\varphi_{11}(r) = \frac{\mu}{2}\,(r - r_1)^2 \quad (1.4.26\,a)$$

$$\varphi_{22}(r) = \frac{\nu}{2}\,(r - r_1)^2 \quad (1.4.26\,b)$$

Les équations (1.4.7)-(1.4.14) conduisent à

$$C_1 = D_1 = -\,\mu/2 \;\;;\;\; E_1 = F_1 = 0 \quad (1.4.27)$$
$$C_2 = D_2 = -\,\nu/2 \;\;;\;\; E_2 = F_2 = 0 \quad (1.4.28)$$

La formule (1.4.2), dans le cas où $\boldsymbol{r}(l\kappa) = \boldsymbol{x}(l\kappa)$, exprime l'énergie du cristal en équilibre, plus précisément la contribution des FCRA à cette énergie. Dans un cristal ionique, composé des charges ponctuelles $\pm Ze$, nous avons encore la contribution électrostatique

$$E^{elstat} = -\,\frac{N\alpha_M(Ze)^2}{r_0} \quad (1.4.29)$$

(α_M = constante de Madelung, N = nombre de mailles dans le cristal, r_0 = distance entre les premiers voisins). Donc pour un cristal ionique de la structure blende, l'énergie totale par maille s'écrit (toujours à condition que les FCRA soient centrales)

$$E(r_0)=-\,\frac{\alpha_M(Ze)^2}{r_0}+4\varphi_{12}(r_0)+6\varphi_{11}(r_1)+6\varphi_{22}(r_1) \quad (1.4.30)$$

avec [34]

$$\alpha_M = 1{,}6381 \;\;;\;\; r_1 = 2\sqrt{6}r_0/3 \quad (1.4.31),\ (1.4.32)$$

4 et 6 étant le premier et deuxième nombre de coordination. A l'équilibre

$$E'(r_0) = 0 \quad (1.4.33)$$

car la valeur d'équilibre de la « variable r_0 » est, par définition, telle que $E(r_0)$ soit minimum. En tenant compte de (1.4.32), nous obtenons la condition d'équilibre

$$\varphi'_{12}(r_0) = -\,\frac{1}{4}\,\frac{\alpha_M(Ze)^2}{r_0^2} - \sqrt{6}\left(\varphi'_{11}(r_1) + \varphi'_{22}(r_1)\right) \quad (1.4.34)$$

ou, à l'aide de (1.4.18), (1.4.20), (1.4.22)

$$B - A = -\,\frac{1}{4}\,\frac{\alpha_M(Ze)^2}{r_0^3} + 4(F_1 + F_2) \quad (1.4.35)$$

La dérivation historique de (1.4.34) par Born [35] ne tenait pas compte des deuxièmes voisins, ce qui permettait de conclure que les forces coulombiennes entre les charges + Z, — Z étaient compensées par les forces répulsives entre premiers voisins (car (1.4.34) imposait $\varphi'_{12}(r_0) < 0$), qui maintiennent le cristal en équilibre. En réalité, (1.4.34) nous montre qu'il n'est nullement impératif que les forces entre premiers voisins soient répulsives, car le cristal peut être stabilisé aussi par les forces entre deuxièmes voisins.

La dérivation de l'expression (1.4.29) pour l'énergie électrostatique supposait les charges ponctuelles $\pm Ze$. Pour les cristaux semi-ioniques ou covalents, il ne serait pas, *a priori*, certain qu'avec la supposition

$$Ze = q \quad (1.4.36)$$

(charge ionique définie dans le chapitre 1.1), la formule (1.4.29) nous donne plus que l'ordre de grandeur d'énergie électrostatique. Nous reviendrons sur la question dans le chapitre 3.4.

Il convient de conclure par une remarque terminologique : certains auteurs utilisent le terme « forces centrales » pour désigner le modèle à ressorts ; d'autre part, on peut parfois rencontrer la notion de « modèle de forces axiales » [20, 21] qui, toutefois, ne signifient rien d'autre que nos forces centrales. Répétons que nous utilisons ce dernier terme pour désigner les forces à deux corps, dont l'interaction ne dépend que de leur distance

$$\varphi_{ij}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \varphi^{(1)}_{ij}(|\, \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\,|) \quad (1.4.37)$$

1.4.2. **Forces non centrales.** — Les forces centrales souvent ne suffisent pas pour décrire les interactions interatomiques d'une manière adéquate. En faisant entrer en jeu les forces à trois corps, on peut obtenir une meilleure approximation du potentiel du cristal. En effet, le potentiel réel du cristal est un potentiel d'interaction à N corps :

$$\Phi(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N) = \Phi\left(\boldsymbol{r}^0_1, \ldots \boldsymbol{r}^0_N\right) + \frac{1}{2}\sum_{ij}{}' \varphi_{ij}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) + \frac{1}{6}\sum_{ijk}{}' \varphi_{ijk}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) + \ldots \quad (1.4.38)$$

Comme dans (1.4.37), (1.4.2), nous ne limitons pas excessivement la généralité du potentiel cristallin si nous supposons

$$\begin{aligned}\varphi_{ijk}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) = {} & \varphi^{(1)}_{ijk}(|\, \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\,|, |\, \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\,|) \\ & + \varphi^{(2)}_{ijk}(|\, \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\,|, |\, \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i\,|) + \varphi^{(3)}_{ijk}(|\, \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i\,|, |\, \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\,|) \\ & + \varphi^{(4)}_{ijk}(|\, \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\,|, |\, \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k\,|, |\, \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i\,|)\end{aligned} \quad (1.4.39)$$

Un choix particulier du potentiel $\varphi_{ijk}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k)$ est étudié dans l'appendice 6 : Modèle des forces de valence (« Valence force field », VFF). Dans le présent travail, nous n'utiliserons pas le modèle VFF pour les calculs de la dynamique de réseau. (Nos anciens travaux utilisant cette approximation se trouvent aux réf. [29, 30, 33]). Néanmoins, dans le chapitre 3.1, ce modèle nous permettra de chercher la décomposition des forces généralisées (ajustées pour plusieurs composés de la structure blende) en contribution centrale (à deux corps) et non centrale (à trois corps).

1.4.3. **Choix des paramètres à court rayon d'action.** Dans le présent travail, nous traitons trois modèles basés sur l'approximation des liaisons déformables, qui se distinguent par la description des forces à court rayon d'action.

a) *Version générale*, où les FCRA sont décrites par les paramètres tensoriels, définis par (A5.20) :

$$\Phi(\mathrm{Zn}-\mathrm{S})=\begin{bmatrix}A & B & B\\ B & A & B\\ B & B & A\end{bmatrix};$$

$$\Phi(\mathrm{Zn}-\mathrm{Zn})=\begin{bmatrix}C_1 & D_1 & E_1\\ D_1 & C_1 & E_1\\ -E_1 & -E_1 & F_1\end{bmatrix};$$

$$\Phi(\mathrm{S}-\mathrm{S})=\begin{bmatrix}C_2 & D_2 & -E_2\\ D_2 & C_2 & -E_2\\ E_2 & C_2 & F_2\end{bmatrix} \quad (1.4.40)$$

b) *Version centrale*, où les forces entre premiers voisins sont décrites par les paramètres tensoriels A, B et les forces entre deuxièmes voisins par les potentiels centraux $\varphi_{11}(r)$, $\varphi_{22}(r)$ du chapitre 1.4.1. Il s'agit donc d'un cas spécial de la version *a)*, où nous avons réduit le nombre de paramètres par les conditions

$$C_1-D_1=F_1 \quad ; \quad C_2-D_2=F_2 \quad ; \quad E_1=E_2=0 \quad (1.4.41)$$

c) *Version* « $AB\mu\nu$ », où les forces entre premiers voisins sont décrites par les paramètres tensoriels A, B et les forces entre deuxièmes voisins par les « ressorts » à rigidités μ, ν, introduits par (1.4.26) [1]. Ce dernier cas est, en fait, un cas particulier de la version *b)*, le nombre de paramètres disponibles étant encore réduit par les conditions

$$C_1=D_1=-\mu/2 \quad ; \quad C_2=D_2=-\nu/2 \quad (1.4.42)$$

Dans aucune de ces versions, nous n'imposons la condition d'équilibre, parce qu'il est impossible d'adopter *a priori* l'hypothèse des forces centrales entre les premiers voisins. Cette question sera cependant examinée *a posteriori* dans le chapitre 3.1, à partir des modèles ajustés pour les cristaux étudiés dans le présent travail.

1.5. Bibliographie des calculs de phonons dans des composés de la structure blende

Parmi tous les composés présentant la structure de la blende, c'est à la blende elle-même (ZnS), que la plupart des travaux ont été consacrés. Born et Bormann [35] ont tenté, déjà en 1920, d'établir un modèle simple, en considérant des ions rigides, maintenus en équilibre par un potentiel répulsif. Le problème a été de nouveau posé en 1958 par Merten [57], d'une façon plus générale et à l'aide d'un formalisme plus moderne. En 1962, Kaplan et Sullivan [59, 60] ont appliqué à la structure blende le formalisme du « shell model », mais ils ont dû conclure que la connaissance seule des données expérimentales macroscopiques est insuffisante pour la détermination de tous les paramètres. Un pas important a été franchi, en 1963, avec les premières mesures des courbes de dispersion des phonons, par la diffusion inélastique des neutrons : les résultats expérimentaux abondants de Waugh et Dolling [46, 47] ont permis d'établir le « shell model » à 14 paramètres. Bien que l'ajustement de ce dernier n'ait pas été tout à fait dépourvu d'ambiguité, le « shell model » a fait ses preuves pendant la dernière décennie, en s'offrant comme un outil valable pour l'interprétation des mesures neutroniques des phonons.

Parmi les autres modèles appliqués à la structure blende, il convient de citer le modèle de Mashkevitch et Tolpygo, appliqué sur GaAs [44] et nos anciens calculs dans l'approximation des liaisons déformables [29, 30, 33, 50], qui ont préludé à notre présent travail. Quant au modèle des ions rigides (RIM), les résultats publiés jusqu'à présent ne sont pas toujours satisfaisants. Il faut cependant reconnaître, qu'il s'agit, dans tous les cas, de versions simplifiées du RIM, pour lesquelles le procédé de détermination des paramètres n'est pas toujours bien adapté. Nous pensons que les possibilités de ce dernier modèle, bien que plus limitées que celles de modèles faisant entrer en jeu les polarisabilités, n'ont pas été encore entièrement exploitées.

TABLEAU 1.5.1

Modèles établis pour le calcul des phonons dans des composés de la structure blende.

Composé	Modèle des ions rigides (*)	« Shell model »	Autres modèles
	Numéro de référence		
SiC	36	72	
AlSb	52	59, 60	
GaP	52	43	30, 33
GaAs	52, 55	45, 46, 47, 59, 60, 79	30, 33, 44, 68
InSb	52, 54	56, 59, 60	
ZnS	32, 35, 37, 39, 42, 57	28, 32, 39, 40, 41, 59, 60	29
ZnSe	49, 54, 69		50
ZnTe	66, 67		
CuI	53		
CuCl	48, 51, 71	72	51
Structure blende —Considérations générales	31, 55, 57, 61	58, 59, 60	68
C	23, 24, 26, 82	65, 79, 80, 81, 83	62
Si	25, 26	79	84, 85
Ge	26, 38, 64	63, 70, 79	
Sn	26	56, 70	

(*) Forces à courte portée seules, dans les cas C, Si, Ge, Sn.

Le tableau 1.5.1 donne les références des travaux consacrés à la dynamique de réseau de la blende. Les déterminations expérimentales des courbes de dispersion par les techniques de la diffusion de neutrons devenant de plus en plus nombreuses, on peut s'attendre, dans les années à venir, à une forte stimulation des calculs de la dynamique de réseau des composés les plus divers et à une croissance rapide de la liste présentée dans ce tableau.

[1] L'idée d'utiliser cette combinaison particulière des paramètres pour l'étude de la blende est due à Mitra et Vetelino [36, 37].

1.6. Matrice dynamique

Supposons qu'une onde plane (A5.25) se propage dans le cristal. La force qui agit sur l'atome $(l\kappa)$ est, selon (A5.17) et (A5.21)

$$F_\alpha(l\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = F_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(l\kappa)) \quad (1.6.1)$$

avec

$$F_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = -M_\kappa^{+1/2} \sum_{\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) w_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) \quad (1.6.2)$$

De même que la force $\mathbf{F}$, la matrice dynamique se compose de deux parties : l'une à court rayon d'action $\mathbf{C}^{sr}(\boldsymbol{k})$, l'autre coulombienne.

Les éléments de la matrice $\mathbf{C}^{sr}(\boldsymbol{k})$, calculés à partir de paramètres (1.4.40), à l'aide du tableau A5.6 et de l'équation (A5.21), sont résumés dans le tableau 1.6.1. Pour calculer la matrice dynamique complète, récrivons d'abord l'équation (1.3.23) en termes d'amplitudes :

$$\begin{aligned} F_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = &- \sum_{\kappa'\beta} M_\kappa^{+1/2} C_{\alpha\beta}^{sr}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) w_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) \\ &+ e(\kappa) E_\alpha^{\text{eff}}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) + \sum_{\kappa'\beta} N_{\beta\alpha}^*(\kappa'\kappa \mid \boldsymbol{k}) E_\beta^{\text{eff}}(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) \end{aligned} \quad (1.6.3)$$

TABLEAU 1.6.1

Matrice dynamique $\mathbf{C}^{sr}(\boldsymbol{k})$ *pour la structure blende (compte tenu des interactions* (1.4.40) *entre premiers et deuxièmes voisins).*

$$C_{\alpha\alpha}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) = -4M_\kappa^{-1}\{A + C_\kappa(2 - c_{2\alpha}(c_{2\beta}+c_{2\gamma})) + F_\kappa(1 - c_{2\beta}c_{2\gamma})\}$$

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) = -4M_\kappa^{-1}\{D_\kappa s_{2\alpha}s_{2\beta} + (-1)^\kappa i E_\kappa s_{2\gamma}(c_{2\alpha} - c_{2\beta})\}$$

$$C_{\alpha\alpha}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) = +4(M_1M_2)^{-1/2}A(c_\alpha c_\beta c_\gamma - i s_\alpha s_\beta s_\gamma)$$

$$C_{\alpha\beta}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) = +4(M_1M_2)^{-1/2}B(-s_\alpha s_\beta c_\gamma + i c_\alpha c_\beta s_\gamma)$$

$$c_\alpha = \cos(ak_\alpha/4)\ ;\quad c_{2\alpha} = \cos(ak_\alpha/2)$$

$$s_\alpha = \sin(ak_\alpha/4)\ ;\quad s_{2\alpha} = \sin(ak_\alpha/2)$$

$$\kappa = 1, 2;\quad \{\alpha, \beta, \gamma\} = \{1, 2, 3\}$$

Ici $\mathbf{E}^{\text{eff}}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j)$ est l'amplitude du champ électrique qui agit sur les dipôles sur les sites $(l\kappa)$:

$$E_\alpha^{\text{eff}}(l\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = E_\alpha^{\text{eff}}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(l\kappa)) \quad (1.6.4)$$

et les coefficients

$$N_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = \sum_{l'} m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\, l'\kappa') \exp\{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}(l\kappa))\} \quad (1.6.5)$$

sont résumés dans le tableau 1.6.2. Ces derniers satisfont à $\boldsymbol{k} = 0$ la condition

$$\sum_{\kappa'} N_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{0}) = 0 \quad (1.6.6)$$

qui est une conséquence directe de (1.3.16). Avant d'exprimer le champ effectif en fonction des déplacements, appliquons sur notre cristal la théorie macroscopique.

TABLEAU 1.6.2

Coefficients $N_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$, *l'équation* (1.6.5), *dans l'approximation ALD.*

$$N_{\alpha\beta}(1,1 \mid \boldsymbol{k}) = +4\gamma_1\delta_{\alpha\beta}/3$$

$$N_{\alpha\beta}(2,2 \mid \boldsymbol{k}) = -4\gamma_2\delta_{\alpha\beta}/3$$

$$N_{\alpha\alpha}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) = -\gamma_1 f_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{k})/3$$

$$N_{\alpha\alpha}(2,1 \mid \boldsymbol{k}) = +\gamma_2 f_{\alpha\alpha}^*(\boldsymbol{k})/3$$

$$N_{\alpha\beta}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) = -\gamma_1 f_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})/3$$

$$N_{\alpha\beta}(2,1 \mid \boldsymbol{k}) = +\gamma_2 f_{\alpha\beta}^*(\boldsymbol{k})/3$$

$$\begin{aligned} f_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{k}) = \exp(+ia(k_1+k_2+k_3)/4) \times \{&1 + \exp(-ia(k_1+k_2)/2) \\ &+ \exp(-ia(k_2+k_3)/2) + \exp(-ia(k_3+k_1)/2)\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \exp(+ia(k_1+k_2+k_3)/4) \times \{&1 + \exp(-ia(k_\alpha+k_\beta)/2) \\ &- \exp(-ia(k_\alpha+k_\gamma)/2) - \exp(-ia(k_\beta+k_\gamma)/2)\} \end{aligned}$$

La matrice $\mathbf{N}(\boldsymbol{k})$ n'est pas hermitienne.

Le mouvement des ions qui fait apparaître sur les sites les moments dipolaires $\boldsymbol{p}(l\kappa)$, entraîne la polarisation $\mathbf{P}(\boldsymbol{x})$ du milieu. Celle-ci est responsable du champ électrique *macroscopique*. Si le mode de vibration $\boldsymbol{k}j$, équation (A5.25), crée les dipôles

$$\boldsymbol{p}(l\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = \boldsymbol{p}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \exp(i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(l\kappa)) \quad (1.6.7)$$

la densité de polarisation (microscopique) s'écrit

$$\mathbf{P}^{\text{micro}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{l\kappa} \boldsymbol{p}(l\kappa)\delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}(l\kappa)) \quad (1.6.8)$$

Comme la polarisation $\mathbf{P}(\boldsymbol{x})$ de la théorie macroscopique est la moyenne de (1.6.8) par le volume d'une maille élémentaire

$$\mathbf{P}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{v_a}\int_{v_a} \mathbf{P}^{\text{micro}}(\boldsymbol{x})\,d^3\boldsymbol{x} \quad (1.6.9)$$

on obtient en combinant (1.6.7)-(1.6.9)

$$\mathbf{P}(\boldsymbol{x}) = \mathbf{P}\exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}) \quad (1.6.10)$$

avec

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a}\sum_\kappa \boldsymbol{p}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (1.6.11)$$

En résolvant les équations d'électrostatique

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}(\boldsymbol{x}) + 4\pi\mathbf{P}(\boldsymbol{x})) = 0 \quad ;\quad \operatorname{rot}\mathbf{E}(\boldsymbol{x}) = 0 \quad (1.6.12)$$

avec (1.6.10) pour $\mathbf{P}(\boldsymbol{x})$, nous trouvons le champ macroscopique

$$\mathbf{E}^{\text{macr}}(\boldsymbol{x}) = \mathbf{E}^{\text{macr}}\exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}) \quad (1.6.13\,a)$$

avec l'amplitude

$$\mathbf{E}^{\text{macr}} = -4\pi\frac{\boldsymbol{k}}{k}\frac{\boldsymbol{k}\mathbf{P}}{k} \quad (1.6.13\,b)$$

c'est-à-dire

$$E_\alpha^{\text{macr}} = -\frac{4\pi}{v_a}\sum_\beta \frac{k_\alpha k_\beta}{|\boldsymbol{k}|^2} p_\beta(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (1.6.13\,c)$$

Ce champ diverge pour $\boldsymbol{k} = 0$: il est clair que la limite de (1.6.13 *c*) dépend de la manière dont $\boldsymbol{k}$ tend vers zéro.

Le champ microscopique $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\boldsymbol{x})$ dans le cristal peut se calculer à partir des dipôles (1.6.7) comme

$$\mathrm{E}_\alpha^{\text{micro}}(\boldsymbol{x}) = \sum_{l'\kappa'\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\left[\frac{1}{|\,\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}\,|}\right] p_\beta(l'\kappa') \quad (1.6.14)$$

Nous nous intéressons surtout à la valeur de (1.6.14) sur le site $(l\kappa)$, dans laquelle le dipôle $\boldsymbol{p}(l\kappa)$ lui-même ne contribue pas. Le champ effectif $\mathbf{E}^{\text{eff}}(l\kappa)$ ainsi défini (« exciting field », « erregendes Feld ») est donc

$$\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(l\kappa) = \lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}(l\kappa)} \left\{ \sum_{l'\kappa'\beta} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\,\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}\,|}\right] p_\beta(l'\kappa') - \sum_\beta \left[\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\,\boldsymbol{x}(l\kappa) - \boldsymbol{x}\,|}\right] p_\beta(l\kappa) \right\} \quad (1.6.15)$$

et nous trouvons pour son amplitude (1.6.4)

$$\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(\kappa) = \sum_{\beta\kappa'} \mathrm{B}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) p_\beta(\kappa') \quad (1.6.17)$$

avec

$$\mathrm{B}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = \lim_{\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}(\kappa)} \left\{ \sum_{l'\kappa'\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{\exp\{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}(\kappa))\}}{|\,\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}\,|} - \sum_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{\delta_{\kappa\kappa'}}{|\,\boldsymbol{x}(\kappa) - \boldsymbol{x}\,|} \right\} \quad (1.6.18)$$

Les coefficients $\mathbf{B}(\boldsymbol{k})$ divergent pour $\boldsymbol{k} \to 0$ et l'on peut écrire (1.6.17)

$$\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(\kappa) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{champ} \\ \text{macroscopique}}}{\mathrm{E}_\alpha^{\text{macr}}} + \sum_{\kappa'\beta} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{champ} \\ \text{de Lorentz}}}{\mathrm{Q}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})} p_\beta(\kappa') \quad (1.6.19)$$

où

$$\mathrm{Q}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{champ} \\ \text{de Lorentz}}}{\frac{4\pi}{v_a} \frac{k_\alpha k_\beta}{|\,\boldsymbol{k}\,|^2}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{champ macro-} \\ \text{scopique}}}{\mathrm{B}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})} \quad (1.6.20)$$

n'a plus de singularités. Les « coefficients coulombiens » $\mathbf{B}(\boldsymbol{k})$ ou $\mathbf{Q}(\boldsymbol{k})$ se calculent numériquement en utilisant la transformation d'Ewald [73, 86], il s'agit d'un problème plutôt technique que nous traitons dans l'appendice 4.

Nous avons défini le champ effectif sur le site $(l\kappa)$ comme le champ microscopique, diminué de la contribution provenant de $\boldsymbol{p}(l\kappa)$; d'autre part, le champ macroscopique est la moyenne par maille du même champ microscopique. Si l'on définit le champ de Lorentz comme la différence

$$\mathbf{E}^{\text{Lrtz}}(l\kappa) = \mathbf{E}^{\text{eff}}(l\kappa) - \mathbf{E}^{\text{macr}}(l\kappa) \quad (1.6.21)$$

(cf. réf. [17], p. 211), on voit que c'est surtout l'environnement immédiat du site $(l\kappa)$ qui contribue à $\mathbf{E}^{\text{Lrtz}}$. Le champ de Lorentz décrit donc cette partie de l'interaction coulombienne, qui est déterminée par les conditions locales. Il provoque alors les forces de même caractère que le recouvrement des orbitales, à savoir, les forces à court rayon d'action (réf. [17], p. 215). L'interaction à long rayon d'action, par contre, doit son origine à la composante $\mathbf{E}^{\text{macr}}$ du champ effectif $\mathbf{E}^{\text{eff}}$.

Jusqu'à présent, nos considérations ont été indépendantes de tout modèle d'interactions. Dans le cadre du modèle que nous avons défini dans le chapitre 1.1, les dipôles $\boldsymbol{p}(l\kappa)$ sont reliés aux déplacements $\boldsymbol{u}(l\kappa)$ par l'équation (1.1.8)

$$p_\alpha(l\kappa) = e(\kappa) u_\alpha(l\kappa) + \sum_{l'\kappa'\beta} m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\, l'\kappa') u_\beta(l'\kappa') + \alpha(\kappa)\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(l\kappa) \quad (1.6.22)$$

(avec $m_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ définis par (1.3.26) et $e(\kappa) = \pm q$) qui s'écrit en termes d'amplitudes

$$p_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = e(\kappa) u_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) + \sum_{\kappa'\beta} \mathrm{N}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) u_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) + \alpha(\kappa)\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (1.6.23)$$

Pour exprimer $\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(\kappa)$ en fonction des déplacements, il est avantageux d'utiliser la notation matricielle : outre les matrices $\mathbf{B}$, $\mathbf{Q}$, $\mathbf{N}$ (1.6.18), (1.6.20), (1.6.5), nous définissons les matrices 6×6 $\boldsymbol{q}$ et $\widehat{\alpha}$

$$(\boldsymbol{q})_{\mu\kappa,\nu\kappa'} \equiv e(\kappa)\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\nu} \quad (1.6.24\,a)$$

$$(\widehat{\alpha})_{\mu\kappa,\nu\kappa'} \equiv \alpha(\kappa)\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\nu} \quad (1.6.24\,b)$$

et les vecteurs $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{w}$, $\mathbf{E}^{\text{eff}}$ sont dès maintenant à traiter comme des matrices à une colonne et à six lignes $p_\alpha(\kappa)$, $u_\alpha(\kappa)$, $w_\alpha(\kappa)$ ou $\mathrm{E}_\alpha^{\text{eff}}(\kappa)$. Ainsi (1.6.22), (1.6.17) s'écrivent

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{q}\boldsymbol{u} + \mathbf{N}\boldsymbol{u} + \widehat{\alpha}\mathbf{E}^{\text{eff}} \quad (1.6.25)$$

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = \mathbf{B}\boldsymbol{p} \quad (1.6.26)$$

Nous avons donc

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = \mathbf{B}\boldsymbol{q}\boldsymbol{u} + \mathbf{B}\mathbf{N}\boldsymbol{u} + \mathbf{B}\widehat{\alpha}\mathbf{E}^{\text{eff}}$$

d'où nous obtenons

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = (\mathbf{B}^{-1} - \widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N})\boldsymbol{u} \quad (1.6.27)$$

D'une façon analogue, nous trouvons

$$\mathbf{E}^{\text{Lrtz}} = (\mathbf{Q}^{-1} \quad \widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N})\boldsymbol{u} \quad (1.6.28)$$

En écrivant (1.6.2) avec (1.6.3) pour $\mathbf{F}$, et (1.6.27) pour $\mathbf{E}^{\text{eff}}$, nous trouvons pour la partie coulombienne de la matrice dynamique [1]

$$\mathbf{C} = -\mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N}^+)(\mathbf{B}^{-1} - \widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2} \quad (1.6.29)$$

Ici $\mathbf{M}$ est la matrice des masses

$$(\mathbf{M})_{\alpha\kappa,\beta\kappa'} \equiv \mathrm{M}_\kappa \delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\alpha\beta} \quad (1.6.30)$$

et nous avons tenu compte de la relation

$$u_\alpha(\kappa) = \mathrm{M}_\kappa^{-1/2} w_\alpha(\kappa).$$

[1] Une autre façon de dériver (1.6.29) est de calculer l'accroissement $W(l \quad \boldsymbol{p}\cdot\mathbf{E}^{\text{eff}}/2$ de l'énergie de la maille l par le mode $\boldsymbol{k}j$ et de comparer avec (A5.26) ; il faudrait en ce cas omettre le terme $\widehat{\alpha}\mathbf{E}^{\text{eff}}$ dans l'expression pour $\boldsymbol{p}$, pour ne pas tenir compte deux fois du champ $\mathbf{E}^{\text{eff}}$.

Pour obtenir une matrice dynamique complète, il conviendrait d'ajouter [1] à (1.6.29) la partie due aux forces à court rayon d'action, tableau 1.6.1.

Si l'on considère le champ macroscopique comme une variable indépendante, on peut dériver une autre forme des équations de mouvement, qui nous sera utile dans les chapitres suivants.

L'équation (A5.23) s'écrit

$$\omega^2 \boldsymbol{w} = \mathbf{C}\boldsymbol{w} = \mathbf{C}^{sr}\boldsymbol{w} - \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N}^+)\mathbf{E}^{\text{eff}} \quad (1.6.31)$$

vu les équations (1.6.29) et (1.6.27). Comme le champ effectif peut s'exprimer aussi à l'aide de (1.6.19) au lieu de (1.6.17), nous avons

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = \mathbf{E}^{\text{macr}} + \mathbf{Q}\boldsymbol{p} \quad (1.6.32)$$

où le champ macroscopique $\mathbf{E}^{\text{macr}}$, équation (1.6.13), est écrit comme une matrice à 6 lignes : $(\mathbf{E}^{\text{macr}})_{\alpha\kappa} \equiv \mathrm{E}_\alpha^{\text{macr}}$. Avec (1.6.25), nous trouvons

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = \mathbf{E}^{\text{macr}} + \mathbf{Q}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2}\boldsymbol{w} + \mathbf{Q}\widehat{\alpha}\mathbf{E}^{\text{eff}}$$

donc

$$\mathbf{E}^{\text{eff}} = (\mathbf{Q}^{-1} - \widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q} + \mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2}\boldsymbol{w} + (\mathbf{I} + \mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1}\mathbf{E}^{\text{macr}} \quad (1.6.33)$$

et (1.6.31) s'écrit

$$\omega^2\boldsymbol{w} = \mathbf{C}^{sr}\boldsymbol{w} - \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N}^+)(\mathbf{Q}^{-1}-\widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2}\boldsymbol{w} - \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N}^+)(\mathbf{I}-\mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1}\mathbf{E}^{\text{macr}} \quad (1.6.34)$$

Pour calculer aussi les dipôles (1.6.25) en fonction de $\mathbf{E}^{\text{macr}}$ au lieu de $\mathbf{E}^{\text{eff}}$, il suffit de combiner (1.6.25) avec (1.6.33). En utilisant l'identité

$$\mathbf{I} + \widehat{\alpha}(\mathbf{I} - \mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1}\mathbf{Q} = (\mathbf{I} - \widehat{\alpha}\mathbf{Q})^{-1}$$

nous obtenons

$$\boldsymbol{p} = (\mathbf{I}-\widehat{\alpha}\mathbf{Q})^{-1}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2}\boldsymbol{w} + \widehat{\alpha}(\mathbf{I}-\mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1}\mathbf{E}^{\text{macr}} \quad (1.6.35)$$

Les équations de mouvement (1.6.34), (1.6.35) écrites sous la forme matricielle

$$\omega^2\boldsymbol{w} = \mathbf{G}\boldsymbol{w} - \mathbf{H}\mathbf{E}^{\text{macr}} \quad (1.6.36)$$

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{H}^+\boldsymbol{w} + \widehat{\alpha}\mathbf{X}\mathbf{E}^{\text{macr}} \quad (1.6.37)$$

avec

$$\mathbf{G} = \mathbf{C}^{sr} - \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N}^+)(\mathbf{Q}^{-1}-\widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2} \quad (1.6.38)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N}^+)(\mathbf{I}-\mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1} \quad (1.6.39)$$

$$\mathbf{X} = (\mathbf{I}-\mathbf{Q}\widehat{\alpha})^{-1} \quad (1.6.40)$$

permettront une comparaison avec les équations macroscopiques de mouvement.

Nous reconnaissons dans l'expression (1.6.38) le terme qui exprime le champ de Lorentz (1.6.28). La matrice $\mathbf{G}$ décrit donc, d'une part les interactions à court rayon d'action, d'autre part cette partie des interactions coulombiennes, dont le caractère est local (voir la remarque après l'équation (1.6.21)). Notons aussi que la condition de neutralité du cristal (1.3.16) ou (1.6.6) impose aux éléments de la matrice de charges $\mathbf{H}$ la condition

$$\sum_\kappa (\mathbf{M}^{+1/2}\mathbf{H})_{\kappa\kappa'} = 0 \qquad \text{à} \qquad \boldsymbol{k} = 0 \quad (1.6.41)$$

Il sera montré dans le chapitre 1.7, que cette matrice est reliée aux charges effectives caractérisant les vibrations à grandes longueurs d'onde.

1.7. Constante diélectrique, charges effectives

En supposant que $\varepsilon\boldsymbol{k}$ est un petit paramètre, nous développons tous les vecteurs et toutes les matrices de (1.6.36), (1.6.37) autour de $\boldsymbol{k} = 0$. Ainsi, nous avons

$$\boldsymbol{w}(\varepsilon\boldsymbol{k}, j) = \boldsymbol{w}^{(0)}(\boldsymbol{k}j) + i\varepsilon\boldsymbol{w}^{(1)}(\boldsymbol{k}j) - \frac{\varepsilon^2}{2}\boldsymbol{w}^{(2)}(\boldsymbol{k}j) + \ldots \quad (1.7.1)$$

$$\omega(\varepsilon\boldsymbol{k}, j) = \omega^{(0)}(\boldsymbol{k}j) + \varepsilon\omega^{(1)}(\boldsymbol{k}j) + \frac{\varepsilon^2}{2}\omega^{(2)}(\boldsymbol{k}j) + \ldots \quad (1.7.2)$$

$$\mathbf{E}^{\text{macr}}(\varepsilon\boldsymbol{k}, j) = \mathbf{E}^{(0)}(\boldsymbol{k}j) + i\varepsilon\mathbf{E}^{(1)}(\boldsymbol{k}j) - \frac{\varepsilon^2}{2}\mathbf{E}^{(2)}(\boldsymbol{k}j) + \ldots \quad (1.7.3)$$

et le développement analogue des matrices $\mathbf{G}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{X}$ est donné dans l'appendice 7.

Dans un mode acoustique à $\boldsymbol{k} \simeq 0$, nous avons

$$\omega^{(0)} = 0 \qquad \mathbf{E}^{(0)} = 0 \quad (1.7.4)$$

dans ce chapitre, nous nous intéressons aux modes optiques où

$$\omega^{(0)} \neq 0 \qquad \mathbf{E}^{(0)} \neq 0 \quad (1.7.5)$$

En écrivant (1.6.37) avec le développement pour $\mathbf{H}$ et $\mathbf{X}$, on obtient pour l'amplitude du moment dipolaire l'équation d'ordre zéro dans ε :

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{H}^{(0)+}\boldsymbol{w}^{(0)} + \widehat{\alpha}\mathbf{X}^{(0)}\mathbf{E}^{(0)} \quad (1.7.6)$$

avec (A7.6) et (A7.7) pour $\mathbf{H}^{(0)}$ et $\mathbf{X}^{(0)}$. Une autre façon de décrire le même effet de polarisation du cristal est d'exprimer sa polarisation macroscopique, dont l'amplitude est selon (1.6.11)

$$\bar{\mathrm{P}}_\alpha = \frac{1}{v_a}(p_\alpha(1) + p_\alpha(2)) \quad (1.7.7)$$

En combinant (1.7.7) avec (1.7.6), (A7.6) et (A7.7), nous trouvons

$$\bar{\mathrm{P}}_\alpha = \frac{q^*}{v_a(1-z\alpha)}u_\alpha^{(0)}(1) - \frac{q^*}{v_a(1-z\alpha)}u_\alpha^{(0)}(2) + \frac{\alpha}{v_a(1-z\alpha)}\mathrm{E}_\alpha^{(0)} \quad (1.7.8)$$

Ici $z = 4\pi/3v_a$ et nous avons utilisé l'abréviation

$$q^* \equiv q + 4\gamma/3 \quad (1.7.9)$$

Il sera montré plus tard, équation (1.9.9), qu'il s'agit

[1] Dans les calculs numériques nous remplaçons $(\mathbf{B}^{-1}-\widehat{\alpha})^{-1}$ par l'expression $(\mathbf{I}-\mathbf{B}\widehat{\alpha})^{-1}\mathbf{B}$, pour éviter la double inversion de la matrice $\mathbf{B}$ dans (1.6.29).

de la charge effective de Szigeti. A partir de (1.7.8), nous écrivons immédiatement l'expression pour la susceptibilité électrique

$$\chi^{\infty}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \frac{\alpha}{\nu_a(1 - z\alpha)} \tag{1.7.10}$$

et la constante diélectrique haute fréquence

$$\varepsilon^{\infty}_{\alpha\beta} \equiv \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi^{\infty}_{\alpha\beta} = \frac{3\nu_a + 8\pi\alpha}{3\nu_a - 4\pi\alpha}\delta_{\alpha\beta} \tag{1.7.11}$$

L'inversion de (1.7.11) est connue comme la relation de Clausius-Mosotti

$$\frac{\varepsilon^{\infty} - 1}{\varepsilon^{\infty} + 2} = \frac{4\pi}{3\nu_a}\alpha \tag{1.7.12}$$

L'équation (1.7.8) suggère que, dans les modes optiques à $\boldsymbol{k} \simeq 0$, le cristal puisse être représenté par les charges effectives $\pm e^{\star}_{\mathrm{T}}$

$$e^{\star}_{\mathrm{T}} \equiv \frac{q^{\star}}{\nu_a(1 - z\alpha)} = \frac{\varepsilon^{\infty} + 2}{3} q^{\star} \tag{1.7.13}$$

résidant sur les sites $\kappa = 1, 2$, et qui provoquent le champ électrique macroscopique. Il sera montré dans (1.7.16), pourquoi $e^{\star}_{\mathrm{T}}$ est souvent appelé *charge transverse*.

Une autre façon d'écrire (1.7.8) est d'exprimer aussi $\mathbf{E}^{\mathrm{macr}}$ en fonction des déplacements : pour une onde avec $\boldsymbol{k} \simeq 0$ donné, nous décomposons les déplacements $u_\alpha(\kappa)$ en composantes longitudinale et transverse

$$\boldsymbol{u}(\kappa) = \boldsymbol{u}^{\parallel}(\kappa) + \boldsymbol{u}^{\perp}(\kappa) \tag{1.7.14}$$

et calculons $\mathbf{E}^{\mathrm{macr}}$ à l'aide de (1.6.13 *b*), avec $\mathbf{P}$ selon (1.7.8). Nous trouvons

$$\mathbf{E}^{\mathrm{macr}} = -\frac{4\pi}{\varepsilon^{\infty}\nu_a} \sum_{\kappa} e^{\star}_{\mathrm{T}}(\kappa)\boldsymbol{u}^{\parallel}(\kappa) \tag{1.7.15}$$

et (1.7.8) s'écrit

$$\bar{\mathrm{P}}_\alpha = \frac{1}{\nu_a} \sum_{\kappa} \left[\frac{e^{\star}_{\mathrm{T}}(\kappa)}{\varepsilon^{\infty}} u^{\parallel}_\alpha(\kappa) + e^{\star}_{\mathrm{T}}(\kappa) u^{\perp}_\alpha(\kappa) \right] \tag{1.7.16}$$

Les déplacements longitudinaux sont donc reliés à la polarisation longitudinale par la charge effective

$$e^{\star}_{\mathrm{L}} \equiv \frac{e^{\star}_{\mathrm{T}}}{\varepsilon^{\infty}} = \frac{\varepsilon^{\infty} + 2}{3\varepsilon^{\infty}} q^{\star} \tag{1.7.17}$$

appelée aussi *charge longitudinale* ou *charge de Callen*.

1.8. Constantes élastiques et piézoélectriques

Si nous considérons le cristal comme un milieu homogène, les constantes élastiques et piézoélectriques sont définies par les relations

$$\mathrm{S}_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} s_{\beta\lambda} - \sum_{\beta} e_{\beta,\alpha\gamma} \mathrm{E}_\beta \tag{1.8.1}$$

$$\mathrm{P}_\alpha = \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha,\beta\gamma} s_{\beta\gamma} + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} \mathrm{E}_\beta \tag{1.8.2}$$

Ici $\mathrm{S}_{\alpha\gamma}$ sont des composantes des contraintes, $s_{\beta\lambda}$

$$s_{\beta\lambda} \equiv \frac{1}{2}\left[\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\lambda} + \frac{\partial u_\lambda}{\partial x_\beta} \right] \tag{1.8.3}$$

est le tenseur de déformation, P_α, E_β la polarisation et le champ électrique (macroscopique), $a_{\alpha\beta}$ signifie la polarisabilité statique (aux déformations s constantes), $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ les constantes élastiques et $e_{\alpha,\beta\gamma}$ la constante piézoélectrique. Dans un cristal cubique ces derniers paramètres ont la symétrie suivante [74] :

$$\| c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \| = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & 0 & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & c_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \tag{1.8.4}$$

$$\| e_{\alpha,\beta\lambda} \| = \begin{bmatrix} & & & e_{14} & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & e_{14} & 0 \\ & & & 0 & 0 & e_{14} \end{bmatrix} \tag{1.8.5}$$

Si les ondes planes

$$u_\alpha(\boldsymbol{x}, t) = \bar{u}_\alpha \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}) \tag{1.8.6 a}$$
$$\mathrm{E}_\alpha(\boldsymbol{x}, t) = \mathrm{E}_\alpha \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}) \tag{1.8.6 b}$$
$$\mathrm{P}_\alpha(\boldsymbol{x}, t) = \bar{\mathrm{P}}_\alpha \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}) \tag{1.8.6 c}$$

se propagent dans le cristal, les équations de mouvement

$$\rho\ddot{u}_\alpha = \sum_{\gamma} \partial \mathrm{S}_{\alpha\gamma}/\partial x_\gamma \tag{1.8.7}$$

combinées à (1.8.1)-(1.8.3) s'écrivent

$$\rho\omega^2 \bar{u}_\alpha = \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} k_\gamma k_\lambda \right\} \bar{u}_\beta + i \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma} e_{\beta,\alpha\gamma} k_\gamma \right\} \bar{\mathrm{E}}_\beta \tag{1.8.8}$$

$$\mathrm{P}_\alpha = i \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma} e_{\alpha,\beta\gamma} k_\gamma \right\} \bar{u}_\beta + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} \bar{\mathrm{E}}_\beta \tag{1.8.9}$$

Pour pouvoir les comparer avec leurs analogues microscopiques (1.6.36), (1.6.37), nous appliquons la méthode des grandes longueurs d'onde aux modes acoustiques.

Avec les développements (1.7.1)-(1.7.3), compte tenu de la condition (1.7.4), les équations (1.6.36), (1.6.37) impliquent les équations de l'ordre 0, 1, 2, ... dans ε. L'équation d'ordre zéro

$$\sum_{\beta\kappa} \mathrm{G}^{(0)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') w^{(0)}_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) = 0 \tag{1.8.10}$$

possède une solution non-triviale

$$w^{(0)}_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = \mathrm{M}^{+1/2}_\kappa t_\alpha(j) \tag{1.8.11}$$

avec $t_\alpha(j)$ arbitraire, car $\det \{ \mathrm{G}^{(0)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') \} = 0$. Suivant [73], nous trouvons que la solution de l'équation du premier ordre

$$\mathbf{G}^{(0)}\boldsymbol{w}^{(1)}(\boldsymbol{k}j) = \mathbf{H}^{(0)}\mathbf{E}^{(1)} - \mathbf{G}^{(1)}\boldsymbol{w}^{(0)}(\boldsymbol{k}j) \tag{1.8.12}$$

peut s'écrire

$$\boldsymbol{w}^{(1)}(\boldsymbol{k}j) = \Gamma\mathbf{H}^{(0)}\mathbf{E}^{(1)} - \Gamma\mathbf{G}^{(1)}\boldsymbol{w}^{(0)}(\boldsymbol{k}j) \tag{1.8.13}$$

où

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = 0 \qquad \text{pour} \qquad (\kappa\kappa') \neq (2, 2) \quad (1.8.14\,a)$$

$$\| \Gamma_{\alpha\beta}(2, 2) \| = \mathbf{G}^{(0)}(2, 2)^{-1} \quad (1.8.14\,b)$$

Pour que l'équation du deuxième ordre

$$\mathbf{G}^{(0)}\boldsymbol{w}^{(2)} = -2\omega^{(1)}(\boldsymbol{k}j)^2\boldsymbol{w}^{(0)} + 2\mathbf{G}^{(1)}\Gamma\mathbf{G}^{(1)}\boldsymbol{w}^{(0)} - \mathbf{G}^{(2)}\boldsymbol{w}^{(0)} - 2\mathbf{G}^{(1)}\Gamma\mathbf{H}^{(0)}\mathbf{E}^{(1)} + 2\mathbf{H}^{(1)}\mathbf{E}^{(1)} + \mathbf{H}^{(0)}\mathbf{E}^{(2)} \quad (1.8.15)$$

ait une solution non-triviale pour $\boldsymbol{w}^{(2)}$, il faut satisfaire la condition

$$\sum_{\kappa} \frac{M_\kappa}{\rho_a}\, \omega^{(1)}(\boldsymbol{k}j)^2 t_\alpha(j) = \sum_{\beta\gamma\lambda} \{ [\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \}\, k_\gamma k_\lambda t_\beta(j) - \sum_{\beta\gamma} [\beta, \alpha\gamma] k_\gamma E_\beta^{(1)} \quad (1.8.16)$$

où nous avons utilisé les abréviations [ ], ( ), définies dans l'appendice 7. En considérant les solutions de (1.8.15) comme connues, nous écrivons (1.6.37) et nous trouvons que seul le terme du premier ordre contribue à la polarisation

$$P_\alpha(\kappa) = +i\varepsilon \sum_{\kappa'\beta} [\mathbf{H}^{+(1)} - \mathbf{H}^{+(0)}\Gamma\mathbf{G}^{(1)}]_{\alpha\kappa,\beta\kappa'} \boldsymbol{w}_\beta^{(0)}(\kappa') + i\varepsilon \sum_{\kappa'\beta} [\mathbf{H}^{+(0)}\Gamma\mathbf{H}^{(0)} + \widehat{\alpha}\mathbf{X}^{(0)}]_{\alpha\kappa,\beta\kappa'} E_\beta^{(1)} \quad (1.8.17)$$

En posant $\varepsilon = 1$, les équations (1.8.16), (1.8.17) peuvent être comparées directement aux équations macroscopiques (1.8.8), (1.8.9), si nous identifions $\bar{u}_\alpha$, $\bar{E}_\alpha$, $\bar{P}_\alpha$ de la théorie macroscopique à t_α, $iE_\alpha^{(1)}$, $\sum_\kappa P_\alpha(\kappa)/\rho_a$ de la théorie microscopique (c'est-à-dire aux termes principaux des développements (1.7.1), (1.7.3)). Le résultat général

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \quad (1.8.18\,a)$$

$$e_{\beta,\alpha\gamma} = [\beta, \alpha\gamma] \quad (1.8.18\,b)$$

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{\rho_a} \sum_{\kappa\kappa'} [\mathbf{H}^{+(0)}\Gamma\mathbf{H}^{(0)} + \widehat{\alpha}\mathbf{X}^{(0)}]_{\alpha\kappa,\beta\kappa'} \quad (1.8.18\,c)$$

s'écrit, en tenant compte de la symétrie (1.8.4), (1.8.5)

$$c_{11} = -(A + 4(C_1 + C_2))/a + q^2(u - r)/(\pi^2 a) \quad (1.8.19)$$

$$c_{12} = +(A - 2B + 2(C_1 + C_2) - 4(D_1 + D_2) + 2(F_1 + F_2))/a + q^2(w + s - v - t)/(\pi^2 a) \quad (1.8.20)$$

$$c_{44} = -(A + 2(C_1 + C_2) + 2(F_1 + F_2))/a + \{(\nu - s)(1 - z\alpha)q^2 - p^2q^2\alpha - 4\pi\gamma(pq + z\pi\gamma/3)\} \times \{\pi^2 a(1 - z\alpha)\}^{-1} + \frac{1}{\pi^2 a(1 - z\alpha)} \times \frac{\{2\pi B(1 - z\alpha) + q^*(pq + 2\pi z\gamma/3)\}^2}{4A(1 - z\alpha) + zq^{*2}} \quad (1.8.21)$$

$$e_{14} = \frac{2q^*}{\pi a^2(1 - z\alpha)} \times \frac{2\pi B(1 - z\alpha) + q^*(pq + 2\pi z\gamma/3)}{4A(1 - z\alpha) + zq^{*2}} - \frac{2pq\alpha + 4\pi\gamma/3}{\pi a^2(1 - z\alpha)} \quad (1.8.22)$$

où $p \ldots z$ sont calculés dans l'appendice 4.

Étant donné que toutes les constantes élastiques (1.8.18 *a*) sont une fonction des éléments de la matrice **G**, équation (1.6.38), nous reconnaissons dans les formules (1.8.19)-(1.8.21), d'une part des termes contenant des paramètres à court rayon d'action, d'autre part, des termes coulombiens — dont le caractère est cependant local (voir la note après l'équation (1.6.40)). Dans l'expression pour e_{14}, le premier terme correspond à la déformation du réseau, le deuxième terme est dû à la redistribution de la charge électronique.

Si nous remplaçons la polarisabilité (1.8.18 *c*) par la constante diélectrique (statique) $\varepsilon_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi a_{\alpha\beta}$, nous obtenons

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta}\left[\varepsilon^\infty + \frac{4\pi e_T^{*2}}{-4\rho_a A - 4\pi e_T^*/(\varepsilon^\infty + 2)}\right] \quad (1.8.23)$$

Nous verrons, dans le chapitre suivant, que le dénominateur dans (1.8.23) est égal à $\rho_a \mu \omega_{TO}^2$.

Les raisonnements de Born-Huang [73], que nous avons suivis dans ce chapitre, s'appliquent à un cas tout à fait général. Dans un cristal cubique, il est possible d'utiliser un procédé simplifié, proposé par Cochran [75] et Cowley [76] : au lieu de choisir une direction générale du vecteur $\boldsymbol{k}$, supposons par exemple, qu'une onde acoustique transverse se propage dans la direction (100). Nous avons donc $k_y = k_z = 0$, $u_1 = 0$ dans (1.8.6), $w_1(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = 0$ dans (1.7.1) et dans les développements (A7.1) la plupart des termes disparaissent. De surcroît, nous pouvons appliquer sur ces développements la transformation **U**, équation (A5.46), et après leur diagonalisation en blocs retenir seulement les blocs de $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$, $\mathbf{N}(\boldsymbol{k})$ et $\mathbf{Q}(\boldsymbol{k})$, qui correspondent à la symétrie Δ_3 (voir le tableau 1.9.1). Ainsi, nous nous servons des matrices 2×2 au lieu d'utiliser les matrices 6×6 et tous les calculs intermédiaires (dont la plupart n'ont pu être écrits explicitement dans ce chapitre-ci) deviennent plus faciles et moins astreignants. En revanche, nous n'obtenons qu'une seule constante élastique c_{44}. Pour obtenir les autres, il faut recommencer, avec une autre polarisation ou une autre direction de propagation — malgré cela l'économie de temps et d'effort est encore considérable, sans parler de la diminution du risque des erreurs.

Nous avons répété tous les calculs du présent chapitre en utilisant cette simplification, ce qui nous a permis de vérifier les formules (1.8.19)-(1.8.22) encore une fois.

1.9. Discussion

La matrice dynamique $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$, équation (1.6.29) est considérablement simplifiée dans les cas où $\boldsymbol{k}$ est un vecteur d'onde de la direction Δ ou Λ. En appliquant la transformation **U**, équation (A5.46), à toutes les matrices de (1.6.29), $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$ se réduit à 3 blocs 2×2, que nous avons résumés dans le tableau 1.9.1. Au point Γ, les fréquences propres ω_{LO}, ω_{TO} peuvent se calculer directement à partir de la matrice 6×6 : pour $\boldsymbol{k} = 0$, nous avons (voir [73], appendice 6)

$$Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \mathbf{0}) = \frac{4\pi}{3v_a}\delta_{\alpha\beta} \quad (1.9.1)$$

D'autre part, si l'on s'approche de Γ suivant la ligne Δ, on obtient [1]

$$\lim_{(k_x00)\to 0} \frac{k_\alpha k_\beta}{|\boldsymbol{k}|^2} = \delta_{\alpha 1}\delta_{\beta 1} \qquad (1.9.2)$$

donc la matrice $\mathbf{B}(\boldsymbol{k})$, équation (1.6.18)

$$\| B_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \mathbf{0}) \| = \frac{4\pi}{3\varrho_a}\begin{bmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{bmatrix} \times \begin{bmatrix}-2 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \qquad (1.9.3)$$

Nous trouvons facilement que

$$\| N_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \mathbf{0}) \| = \frac{4}{3}\begin{bmatrix}\gamma_1 & -\gamma_1\\ \gamma_2 & -\gamma_2\end{bmatrix} \times \mathbf{I}_3 \qquad (1.9.4)$$

et, après un calcul simple, la matrice (1.6.29) nous fournit les fréquences propres

$$\begin{aligned} M_1M_2\omega_{TO}^2/(M_1+M_2) &= -4A + q^{*2}/(\alpha - 3a^3/16\pi) \\ &= -4A - 4\pi e_T^{*2}/(\varrho_a(\varepsilon^\infty+2)) \end{aligned} \qquad (1.9.5)$$

$$\begin{aligned} M_1M_2\omega_{LO}^2/(M_1+M_2) &= -4A + q^{*2}/(\alpha + 3a^3/32\pi) \\ &= -4A + 8\pi e_T^{*2}/(\varrho_a\varepsilon^\infty(\varepsilon^\infty+2)) \end{aligned} \qquad (1.9.6)$$

Nous pouvons vérifier que les formules (1.9.5), (1.9.6) satisfont la relation de Lydanne-Sachs-Teller

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon^0}{\varepsilon^\infty} \qquad (1.9.7)$$

avec (1.8.23), (1.7.11) pour ε^0 et ε^∞.

A l'aide de (1.8.23), (1.7.11), (1.9.5) et (1.9.6), nous trouvons

$$\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) = \frac{4\pi e_T^{*2}}{\varrho_a\varepsilon^\infty} \qquad (1.9.8)$$

et

$$q^{*2} = \frac{9\varrho_a}{4\pi}\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\frac{\varepsilon^0-\varepsilon^\infty}{(\varepsilon^\infty+2)^2} \qquad (1.9.9)$$

Cette dernière formule est connue comme relation de Szigeti [77, 78]. Notre charge effective q^* est donc celle de Szigeti : vis-à-vis des modes optiques et dans la limite des grandes longueurs d'onde, le réseau se comporte comme s'il était composé d'ions non déformables [2] qui portent la charge q^*.

TABLEAU 1.9.1

Matrice dynamique $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$ *dans les coordonnées de symétrie* Δ_1, Δ_3, Λ_1, Λ_3.

$$\mathbf{C}(\boldsymbol{k}) = \mathbf{C}^{sr}(\boldsymbol{k}) - \mathbf{M}^{-1/2}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N}^+)(\mathbf{B}^{-1} - \widehat{\alpha})^{-1}(\boldsymbol{q}+\mathbf{N})\mathbf{M}^{-1/2}$$

$$\mathbf{C}^{sr(\Delta_1)}(k00) = \begin{bmatrix}a_1 & b\\ b^* & a_2\end{bmatrix}; \qquad \begin{aligned} a_i &= M_i^{-1}(K_i + 4F_i + 8C_i\cos(ak/2)) \\ b &= 4A(M_1M_2)^{-1/2}\cos(ak/4)\end{aligned}$$

$$\mathbf{C}^{sr(\Delta_3)}(k00) = \begin{bmatrix}a_1 & b\\ b^* & a_2\end{bmatrix}; \qquad \begin{aligned} a_i &= M_i^{-1}(K_i + 4C_i + 4(F_i + C_i)\cos(ak/2)) \\ b &= 4A(M_1M_2)^{-1/2}\cos(ak/4)\end{aligned}$$

$$\mathbf{C}^{sr(\Lambda_1)}(kkk) = \begin{bmatrix}a_1 & b\\ b^* & a_2\end{bmatrix}; \qquad \begin{aligned} a_i &= M_i^{-1}(K_i - 8D_i + (4F_i + 8C_i + 8D_i)\cos^2(ak/2)) \\ b &= (M_1M_2)^{-1/2}\{(A+2B)\exp(i3ak/4) + (3A-2B)\exp(-iak/4)\}\end{aligned}$$

$$\mathbf{C}^{sr(\Lambda_3)}(kkk) = \begin{bmatrix}a_1 & b\\ b^* & a_2\end{bmatrix}; \qquad \begin{aligned} a_i &= M_i^{-1}(K_i + 4D_i + (4F_i + 8C_i - 4D_i)\cos^2(ak/2)) \\ b &= (M_1M_2)^{-1/2}\{(A-B)\exp(i3ak/4) + (3A+B)\exp(-iak/4)\}\end{aligned}$$

avec K_i, A, B, ... F_i du tableau A5.6.

$$\mathbf{N}^{(\Delta_1)}(k00) = \frac{4}{3}\begin{bmatrix}\gamma_1 & -\gamma_1\cos(ak/4)\\ \gamma_2\cos(ak/4) & -\gamma_2\end{bmatrix}; \qquad \mathbf{N}^{(\Delta_3)}(k00) = \frac{4}{3}\begin{bmatrix}\gamma_1 & -\gamma_1\exp(iak/4)\\ \gamma_2\exp(-iak/4) & -\gamma_2\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{N}^{(\Lambda_1)}(kkk) = \frac{1}{3}\begin{bmatrix}4\gamma_1 & -\gamma_1(3\exp(i3ak/4) + \exp(-iak/4))\\ \gamma_2(3\exp(-i3ak/4) + \exp(iak/4)) & -4\gamma_2\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{N}^{(\Lambda_3)}(kkk) = \frac{4}{3}\begin{bmatrix}\gamma_1 & -\gamma_1\exp(-iak/4)\\ \gamma_2\exp(iak/4) & -\gamma_2\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(\Delta_1)}(k00) = 2\begin{bmatrix}a & b\\ b & a\end{bmatrix}; \qquad \mathbf{B}^{(\Delta_3)}(k00) = -\begin{bmatrix}a & b+ic\\ b-ic & a\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(\Lambda_1)}(kkk) = 2\begin{bmatrix}a & b+ic\\ b-ic & a\end{bmatrix}; \qquad \mathbf{B}^{(\Lambda_3)}(kkk) = -\begin{bmatrix}a & b+ic\\ b-ic & a\end{bmatrix}$$

avec a, b, c indiqués dans le tableau A4.1.

$$\mathbf{M}^{(\tau)} = \begin{bmatrix}M_1 & 0\\ 0 & M_2\end{bmatrix}; \qquad \boldsymbol{q}^{(\tau)} = \begin{bmatrix}q & 0\\ 0 & -q\end{bmatrix}; \qquad \widehat{\alpha}^{(\tau)} = \begin{bmatrix}\alpha_1 & 0\\ 0 & \alpha_2\end{bmatrix}$$

pour une représentation τ arbitraire.

[1] Si l'on s'approche de Γ suivant Λ ou Σ, la limite (1.9.2) est différente, mais on trouve le même résultat pour ω_{LO}, ω_{TO}.

[2] Rigides dans la déformation mécanique mais encore polarisables dans le champ électrique.

Il n'est pas sans intérêt de considérer la transformation [1] :

$$(q, \gamma_1, \gamma_2) \rightarrow (-q, -\gamma_1, -\gamma_2) \quad (1.9.10)$$

Comme la matrice $\boldsymbol{q}+\mathbf{N}$ entre deux fois dans $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$, équation (1.6.29), l'inversion des signes (1.9.10) n'entraîne aucune modification, par conséquent, les valeurs propres $\omega^2(\boldsymbol{k}j)$ et les vecteurs propres $w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j)$ sont *invariants* par la transformation (1.9.10). Tel est aussi le cas des constantes élastiques (1.8.19)-(1.8.21) et diélectriques (1.8.23), (1.7.11), seule la constante piézoélectrique e_{14} (1.8.22) change le signe. L'invariance par (1.9.10) n'est pas une particularité de l'ALD, ni du modèle Karo-Hardy : la transformation

$$(Z, d_1, d_2) \rightarrow (-Z, -d_1, -d_2) \quad (1.9.11)$$

dans le formalisme du « shell model » possède les mêmes propriétés que (1.9.10).

Parmi les données expérimentales que nous utilisons dans le présent travail, seule la constante piézoélectrique e_{14} peut décider du signe de q. Nous verrons les conséquences de ce fait dans le chapitre 2.2.1.

CHAPITRE 2

CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

2.1. Données expérimentales de départ

Nous appelons données de départ les résultats expérimentaux concernant les composés étudiés, que nous avons injectés dans nos programmes de calcul et qui nous ont permis d'obtenir les résultats numériques (des données de sortie).

Les valeurs expérimentales (concernant les quantités macroscopiques) que nous avons choisies pour les calculs, sont résumées dans le tableau 2.1. Pour justifier notre choix, nous présentons dans l'appendice 8 une bibliographie des travaux expérimentaux, portant sur les données optiques, élastiques et piézoélectriques, que nous avons pu recueillir dans la littérature.

Pour la plupart des composés étudiés, les valeurs

TABLEAU 2.1

Sélection des données expérimentales (a).

Composé	a (e)	M_1	M_2	ω_{LO} (b)	ω_{TO} (b)	n (b)	ε^∞ (b)	ε^0 (b)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	e_{14}(e)
	Å	u. m. a.		cm^{-1}		—	—	—	10^{11} dynes cm^{-2}			10^4 e.s.u. cm^{-2}
C	3,56679	12,01115	12,01115	1 332,0 (*h*)	1 332,0 (*h*)	2,387	5,698	5,698 (*y*)	107,600 (*ff*)	12,500	57,680	0,0
Si	5,34070	28,08600	28,08600	518,0 (*i*)	518,0 (*i*)	3,465	12,006	12,006 (*y*)	16,563 (*gg*)	6,390	7,956	0,0
Ge (*a*)	5,65100	72,59000	72,59000	304,0 (*j*)	304,0 (*j*)	4,000	16,000	16,000 (*y*)	13,150 (*gg*)	4,940	6,836	0,0
Sn (*a*)	6,49120	118,69000	118,69000	200,0 (*l*)	200,0 (*l*)	4,900	24,010	24,010 (*z*)	6,900 (*hh*)	2,930	3,620	0,0
SiC	4,34800	28,08600	12,01115	972,0 (*m*)	796,0 (*m*)	2,590	6,708 (*aa*)	10,002	35,230 (*ii*)	14,040	23,290	0,0 (*d*)
AlSb	6,13470	26,98151	121,75000	339,9 (*n*)	318,9 (*n*)	3,200	10,240 (*aa*)	11,633	8,939 (*jj*)	4,427	4,155	− 2,040 (*uu*)
GaP	5,45050	69,72000	31,00000	402,5 (*o*)	365,3 (*o*)	3,017	9,102 (*o*)	11,051	14,120 (*kk*)	6,253	7,047	− 3,000 (*vv*)
GaAs	5,65315 (*f*)	69,72000	75,00000	291,9 (*p*)	268,6 (*p*)	3,300	10,890 (*aa*)	12,861	11,810 (*ll*)	5,320	5,940	4,800 (*uu*)
GaSb	6,11800	69,72000	121,75000	240,3 (*q*)	230,5 (*q*)	3,800	14,440 (*aa*)	15,694	8,849 (*mm*)	4,037	4,325	− 3,780 (*uu*)
InP	5,86870	114,82000	30,97380	345,0 (*p*)	303,7 (*p*)	3,100	9,610 (*aa*)	12,401	10,220 (*nn*)	5,760	4,600	< 0,0 (*d*)
InAs	6,03600	114,82000	74,92160	243,3 (*q*)	218,9 (*q*)	3,500	12,250 (*aa*)	15,133	8,329 (*oo*)	4,526	3,959	− 1,350 (*uu*)
InSb	6,47820	114,82000	121,75000	190,4 (*r*)	179,1 (*r*)	3,960	15,682 (*q*)	17,723	6,717 (*pp*)	3,665	3,018	− 2,130 (*uu*)
ZnS	5,40930	65,37000	32,00000	349,8 (*s*)	273,0 (*s*)	2,280 (*bb*)	5,198 (*s*)	8,535	10,460 (*qq*)	6,530	4,613	4,410 (*ww*)
ZnSe	5,66760	65,37000	78,96000	252,0 (*s*)	203,0 (*s*)	2,429	5,900 (*cc*)	9,092	8,590 (*rr*)	5,060	4,060	1,470 (*ww*)
ZnTe	6,10370 (*g*)	65,37000	127,60000	206,0 (*t*)	177,0 (*t*)	2,680 (*cc*)	7,182	9,729	7,110 (*rr*)	4,070	3,130	0,852 (*ww*)
CdTe	6,48100	112,40000	127,60000	167,0 (*s*)	139,0 (*s*)	2,685	7,209 (*cc*)	10,406 (*s*)	5,351 (*ss*)	3,681	1,994	1,010 (*ww*)
CuI	6,04270	63,54000	126,90440	160,0 (*u*)	124,0 (*v*)	2,340 (*dd*)	5,476	9,116	4,510 (*tt*)	3,070	1,820	3,900 (*tt*)
CuBr	5,69050	63,54000	79,91600	183,0	136,0 (*v*)	2,090 (*ee*)	4,368	7,909 (*ee*)	4,580 (*tt*)	3,540	1,390	8,100 (*tt*)
CuCl(a) (*x*)	5,40570	63,54000	35,45300	196,0 (*w*)	123,0 (*w*)	1,924	3,702 (*dd*)	9,400	4,540 (*tt*)	3,640	1,380	10,200 (*tt*)
CuCl(b) (*x*)	5,40570	63,54000	35,45300	196,0 (*w*)	141,0 (*w*)	1,924	3,702 (*dd*)	7,153	4,540 (*tt*)	3,640	1,380	10,200 (*tt*)
CuCl(c) (*x*)	5,40570	63,54000	35,45300	196,0 (*w*)	162,0 (*w*)	1,924	3,702 (*dd*)	5,419	4,540 (*tt*)	3,640	1,380	10,200 (*tt*)

Tous les numéros de références se rapportent à l'appendice 8.

(*a*) Sauf Ge, Sn, toutes les données correspondent à la température ambiante ; (*b*) parmi les 5 données ω_{LO}, ω_{TO}, n, ε^∞, ε^0, seulement 3 sont indépendantes, car $\varepsilon^\infty = n^2$, $(\omega_{LO}/\omega_{TO})^2 = \varepsilon^0/\varepsilon^\infty$; (*c*) dans le système de coordonnées avec Zn à l'origine et S à $a/4(111)$; (*d*) la valeur supposée ; (*e*) réf. [191] ; (*f*) réf. [192] ; (*g*) réf. [193] ; (*h*) réf. [118, 119] ; (*i*) réf. [28, 29] ; (*j*) réf. [30] ; (*l*) réf. [38] ; (*m*) réf. [13, 55] ; (*n*) réf. [110] ; (*o*) réf. [103] ; (*p*) réf. [102] ; (*q*) réf. [105] ; (*r*) réf. [170] ; (*s*) réf. [65] ; (*t*) réf. [70] ; (*u*) réf. [53] ; (*v*) réf. [112] ; (*w*) réf. [5] ; (*x*) trois variantes de CuCl correspondent aux trois choix possibles de ω_{TO}, en accord avec la référence [5]. Voir appendice 8 ; (*y*) réf. [148] ; (*z*) réf. [157] ; (*aa*) réf. [127] ; (*bb*) réf. [75] ; (*cc*) réf. [122] ; (*dd*) réf. [139] ; (*ee*) réf. [111] ; (*ff*) réf. [180] ; (*gg*) réf. [182] ; (*hh*) réf. [43] ; (*ii*) réf. [12] ; (*jj*) réf. [174] ; (*kk*) réf. [163] ; (*ll*) réf. [165] ; (*mm*) réf. [170] ; (*nn*) réf. [176] ; (*oo*) réf. [177] ; (*pp*) réf. [169] ; (*qq*) réf. [83] ; (*rr*) réf. [159] ; (*ss*) réf. [160] ; (*tt*) réf. [140] ; (*uu*) réf. [14] ; (*vv*) réf. [184] ; (*ww*) réf. [83] et [14].

[1] Rappelons que (1.9.10) *n'est pas* la transformation qui permute les atomes sur les sites $\kappa = 1$, $\kappa = 2$, car cette dernière s'écrirait

$$(q, \gamma_1, \gamma_2) \rightarrow (-q, -\gamma_2, -\gamma_1) \quad (+)$$

Certes, les quantités macroscopiques sont insensibles à la différence entre (+) et (1.9.10), par contre, les vecteurs propres $w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j)$ subissent dans (+) une permutation des indices.

de ω_{LO}, ω_{TO} sont maintenant bien établies, grâce aux mesures précises de diffusion Raman. Le CuCl semble être la seule exception, car certains doutes persistent sur sa fréquence ω_{TO} (voir appendice 8). Pour éviter le risque d'un choix erroné de ω_{TO}, nous traitons trois variantes de CuCl (version (*a*), (*b*), (*c*)), qui correspondent aux trois choix possibles de ω_{TO}, tout en considérant la variante (*c*) comme la plus probable.

Une connaissance précise du signe de la constante piézoélectrique sera importante dans les chapitres qui suivent. En parlant de e_{14}, nous nous référons toujours à notre système de coordonnées avec Zn à **0** et S à $a/4$ (111) — il est expliqué dans l'appendice 8, que cette précision sur l'orientation de la base Zn — S est nécessaire, pour que le signe de e_{14} exprime correctement le sens de l'effet piézoélectrique, observé dans l'expérience. Nous discutons aussi les causes les plus fréquentes d'une certaine confusion dans les divers travaux, dans lesquels la constante piézoélectrique est impliquée.

Notons que, en l'absence de tout renseignement sur la constante piézoélectrique de SiC, nous supposons $e_{14} = 0$ dans le tableau 2.1, par contre pour InP nous supposons $e_{14} = -2{,}5 \pm 2{,}5$, car au moins son signe peut être déduit par analogie avec d'autres composés III-V. Toutes les données du tableau 2.1 se rapportent à la température ambiante sauf pour Ge et Sn qui correspondent à la température 80° et 90° K. Ce choix s'accorde avec les températures auxquelles ont été accomplies les mesures de diffusion des neutrons.

Pour les fréquences des phonons à l'intérieur et à la surface de la zone de Brillouin, nous utilisons les mesures par diffusion inélastique des neutrons puisées dans les références suivantes : C [1-4], Si [5-7], Ge [8], Sn [16], GaP [17, 18], GaAs [19, 20], InSb [21], ZnS [23-28], ZnSe [29], CuCl [30], CuI [31]. Nous n'utilisons pas les anciennes mesures [9-15] sur Ge, ni les expériences avec des rayons X [22, 34] sur InSb. Pour SiC nous nous servons de mesures optiques sur les polytypes [45, 32, 33], qui ont fourni plusieurs fréquences des phonons correspondant à la direction Λ dans SiC cubique.

2.2. **Problème d'ajustement**

Note modèle est caractérisé par 5 paramètres à long rayon d'action (q, γ_1, γ_2, α_1, α_2) et 10 paramètres à court rayon d'action (A, B, C_1, ..., F_2). Pour leur détermination, nous disposons de deux fréquences optiques ω_{TO}, ω_{LO} du centre de zone Γ, des 3 constantes élastiques c_{11}, c_{12}, c_{44}, d'une constante piézoélectrique e_{14} et de la constante diélectrique haute fréquence $\varepsilon^\infty \equiv n^2$. De plus, des mesures de diffusion inélastique de neutrons par les phonons nous ont fourni les fréquences $\omega(\boldsymbol{k})$ pour un grand nombre de vecteurs d'onde $\boldsymbol{k}$ de l'espace réciproque. Ces mesures ont été effectuées pour environ la moitié des composés étudiés dans le présent travail.

Les données précédentes sont reliées aux paramètres du modèle par les relations

$$\omega_{LO}^2 = (M_1+M_2)/(M_1M_2)\{-4A+q^{*2}/(\alpha+3a^3/32\pi)\} \tag{2.2.1}$$

$$\omega_{TO}^2 = (M_1+M_2)/(M_1M_2)\{\quad 4A+q^{*2}/(\alpha-3a^3/16\pi)\} \tag{2.2.2}$$

$$c_{11} = +1/a\{-A-4(C_1+C_2)+0{,}2744\,q^2/v_a\} \tag{2.2.3}$$

$$c_{12} = +1/a\{A-2B+2(C_1+C_2)-4(D_1+D_2) +2(F_1+F_2)-2{,}644q^2/v_a\} \tag{2.2.4}$$

$$c_{44} = +1/a\Big\{-A-2(C_1+C_2)-2(F_1+F_2)-0{,}123q^2/v_a -1/(3v_a-4\pi\alpha)\Big(75{,}9q^2\alpha/v_a+20{,}13q\gamma+5{,}583\gamma^2 + \frac{(B(3v_a-4\pi\alpha)+7{,}541qq^*+4{,}1888\gamma q^*)^2}{A(3v_a-4\pi\alpha)+\pi q^{*2}}\Big)\Big\} \tag{2.2.5}$$

$$e_{14} = +\frac{3aq^*}{4(3v_a-4\pi\alpha)}\,\frac{B(3v_a-4\pi\alpha)+7{,}541qq^*+4{,}1888\gamma q^*}{A(3v_a-4\pi\alpha)+\pi q^{*2}} - \frac{a}{3v_a-4\pi\alpha}\left(7{,}542\,\frac{\alpha}{v_a}\,q+\gamma\right) \tag{2.2.6}$$

$$\varepsilon^\infty = \frac{3a^3+32\pi\alpha}{3a^3-16\pi\alpha} \tag{2.2.7}$$

(voir les chapitres 1.7, 1.8). Les fréquences propres $\omega(\boldsymbol{k})$ se déterminent par diagonalisation de la matrice dynamique $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$, l'équation (1.6.29).

Il est théoriquement possible de composer une somme des écarts quadratiques de toutes les données connues, d'introduire une pondération et de déterminer directement tous les paramètres du modèle par une méthode de moindres carrés (MC). Les inconvénients d'un tel procédé ne sont que trop évidents : en faisant varier les valeurs initiales d'itération, la méthode des MC trouverait dans l'espace de 15 paramètres presque autant de minimums relatifs que de points de départ. Il est peu probable que les paramètres ainsi ajustés aient des valeurs « physiques » — dans le meilleur des cas, il s'agirait d'un schéma d'extrapolation.

Nous avons cru nécessaire de développer le processus d'ajustement en 6 étapes, qui correspondent à 5 degrés de simplification du modèle. Avant de passer à l'étape suivante, nous allons examiner les résultats de l'étape précédente et faire non seulement le contrôle des racines trouvées et de la continuité de leur développement, mais surtout le choix délibéré d'une parmi plusieurs voies pour poursuivre. Nous avons jugé préférable de ne pas confier cette dernière tâche à l'ordinateur. En utilisant ce procédé, nous espérons obtenir les modèles qui fourniront non seulement un bon schéma d'extrapolation, mais aussi les valeurs « physiques » des paramètres.

L'examen des formules (2.2.1)-(2.2.7) montre que uniquement les paramètres (ou leurs combinaisons)

$$A,\ B,\ C_1+C_2,\ D_1+D_2,\ F_1+F_2,\ q,\ \gamma_1+\gamma_2,\ \alpha_1+\alpha_2 \tag{2.2.8}$$

peuvent être calculés à partir des quantités macroscopiques ω_{LO} ... ε^∞. Pour déterminer les paramètres « individuels », c'est-à-dire les γ_1, γ_2 séparément ou C_1, C_2 séparément, une connaissance expérimentale des $\omega(\boldsymbol{k})$ avec $\boldsymbol{k} \neq 0$ est nécessaire — à moins que nous ne voulions nous fier à des suppositions artificielles.

Nous appelons « modèle macroscopique » tout modèle caractérisé par les paramètres (2.2.8), donc un modèle incomplètement décrit, qui ne peut pas servir par exemple pour le calcul des courbes de dispersion. Par contre, le modèle microscopique signifie dans le présent travail le modèle ajusté jusqu'aux paramètres individuels. Bien entendu, en ajustant les paramètres du modèle microscopique, nous conservons le modèle macroscopique correspondant.

Nous utilisons trois versions des paramètres à court rayon d'action, qui correspondent aux simplifications des forces entre deuxièmes voisins, décrites dans le chapitre 1.4.3. Dans le cadre de chaque version, nous ajustons d'abord le modèle macroscopique, puis le modèle microscopique. Les 6 étapes d'ajustement sont respectivement décrites dans les six paragraphes suivants : 2.2.1 à 2.2.6.

2.2.1. **Version ABμν, modèle macroscopique.** — Ce modèle est le plus simple, les paramètres utilisés sont :

$$A,\ B,\ \mu + \nu,\ q,\ \gamma \equiv \gamma_1 + \gamma_2,\ \alpha \equiv \alpha_1 + \alpha_2 \qquad (2.2.9)$$

Nous déterminons α à l'aide de (2.2.7), puis nous résolvons (2.2.1), (2.2.2) pour trouver Λ et

$$| q^* | = | q + 4\gamma/3 |.$$

Considérons d'abord la possibilité

$$q^* > 0 \quad , \quad q^* = | q^* | \qquad (2.2.10)$$

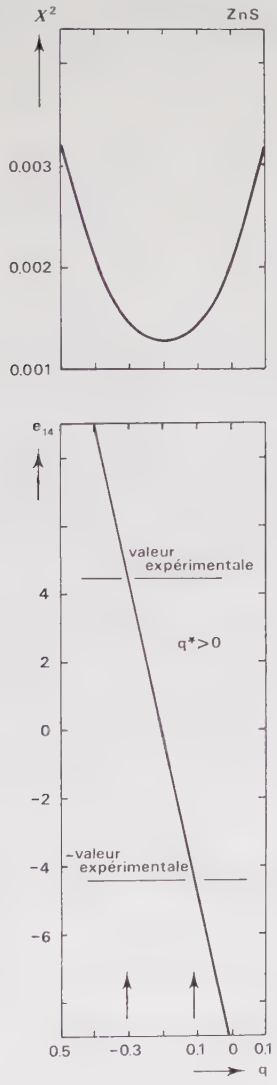


FIG. 2.2.1. — *Détermination de la charge ionique q dans la version* ABμν *du modèle ALD macroscopique.* χ^2, *somme des écarts quadratiques* (2.2.11) *des constantes élastiques.*

Nous choisissons q comme paramètre d'essai et nous minimisons la quantité

$$\chi^2 \equiv \frac{1}{3} \sum_{\substack{(ij) \\ 3 \text{ termes}}} \left(\frac{c_{ij}^{TH} - c_{ij}^{EXP}}{c_{ij}^{EXP}} \right)^2 \qquad (2.2.11)$$

pour déterminer B, $\mu + \nu$, et calculons ensuite e_{14} selon (2.2.6). En exécutant ce programme pour plusieurs valeurs de q, nous obtenons $\chi^2(q)$ et $e_{14}(q)$, dont un exemple est tracé sur la figure 2.2.1.

Pour ZnS, le minimum de χ^2 est à $q = -0{,}20$, la valeur expérimentale de e_{14} est satisfaite avec $q = -0{,}305$ et nous choisirons pour q cette dernière valeur, compte tenu que le minimum de $\chi^2(q)$ est assez plat.

Néanmoins, l'examen de la figure 2.2.1 nous révèle que la valeur $q = -0{,}110$ donnerait un modèle aussi satisfaisant que le précédent, sauf pour e_{14}, dont le signe serait opposé à celui de l'expérience. Ceci n'est qu'un défaut mineur, qui se rectifie immédiatement par la transformation

$$(q,\ \gamma,\ q^*) \rightarrow (-q,\ -\gamma,\ -q^*) \qquad (2.2.12)$$

qui, comme nous le savons (éq. (1.9.10)), change le signe de e_{14} (2.2.6), mais conserve la matrice dynamique, avec toutes ses fréquences propres, constantes élastiques (2.2.3)-(2.2.5), etc. Le deuxième modèle fourni par l'ajustement est donc $q = +0{,}110$, $q^* < 0$ — ce qui correspond au deuxième choix possible dans (2.2.10), notamment

$$q^* = -| q^* | \qquad (2.2.13)$$

Les résultats de nos ajustements sont résumés dans le tableau 2.2.1. La figure 2.2.1 est caractéristique de tous les composés que nous avons examinés, à l'exception de CuCl(c). Dans ce dernier cas, la fonc-

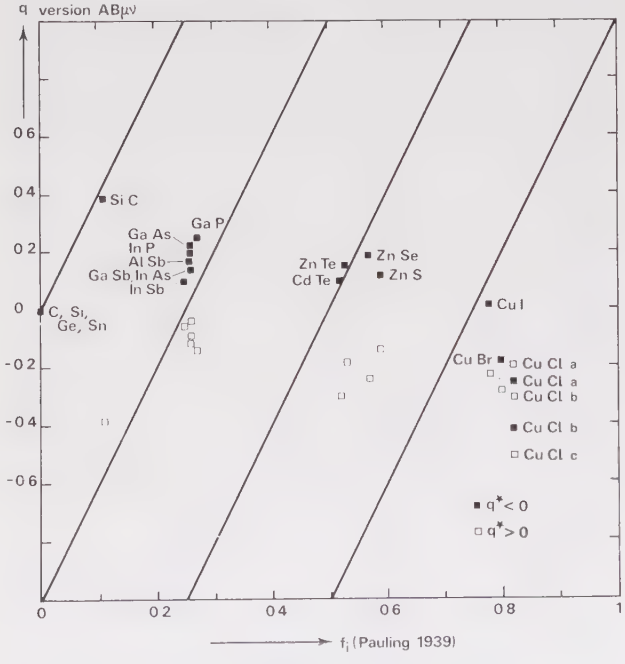


FIG. 2.2.2. — *Choix de la charge ionique dans la version* ABμν *du modèle ALD macroscopique.*

tion $e_{14}(q)$ est loin de ressembler à une fonction linéaire, elle n'atteint pas le niveau « $e_{14}(q) =$ — valeur expérimentale » et nous ne trouvons, par conséquent, qu'une seule solution pour q.

Le signe négatif de q^* n'est nullement absurde, car seul q^{*2} a une signification physique. Par contre, la signification des valeurs négatives pour q est moins évidente. De plus, il se pose la question de savoir laquelle des deux solutions faut-il retenir comme « physique ». Étant donné que la matrice dynamique est invariante par la transformation (2.2.12), il faut chercher la réponse hors du formalisme de la dynamique de réseau.

Sur la figure 2.2.2, nous avons tracé les valeurs q du tableau 2.2.1 en fonction d'ionicité, en même temps que les courbes théoriques $q(f_i)$, qui seront calculées ultérieurement dans le chapitre 3.3. En nous basant sur cette figure, nous éliminons les solutions avec $q^* > 0$ pour les composés II-VI pour SiC et GaP. Dans les autres cas, l'incertitude persiste et nous continuons à traiter les deux racines, en attendant que les étapes suivantes nous fournissent d'autres critères.

2.2.2. **Version ABμν, modèle microscopique.** — Le modèle est caractérisé par les paramètres

$$A,\ B,\ \mu,\ \nu,\ q,\ \gamma_1,\ \gamma_2,\ \alpha_1,\ \alpha_2 \qquad (2.2.14)$$

Six de ces paramètres sont déjà connus. Il reste à déterminer

$$\mu,\ \gamma_1,\ \alpha_1 \qquad (2.2.15)$$

tout en conservant les valeurs ajustées (2.2.9) des 6 paramètres précédents. Pour les composés dont nous connaissons les fréquences propres (expérimentales) à l'intérieur de la zone de Brillouin, nous définissons trois sommes $S(\Delta)$, $S(\Lambda)$, $S(\Sigma)$ des écarts quadratiques :

$$S(\ldots) = \sum_i (\omega(\boldsymbol{k}_i)^{\text{TH}} - \omega(\boldsymbol{k}_i)^{\text{EXP}})^2 \qquad (2.2.16)$$

où $\boldsymbol{k}_i$ sont les vecteurs d'onde de la direction Δ, Λ ou Σ, selon le cas.

Le petit nombre de paramètres à déterminer (2.2.15) nous permet d'explorer systématiquement l'espace $\{\mu, \gamma_1, \alpha_1\}$. A cette fin, nous choisissons environ 20 à 50 combinaisons $(\mu, \gamma_1, \alpha_1)$ différentes comme points de départ et à partir de chacune de ces valeurs initiales, nous minimisons la somme $S(\Delta) + S(\Lambda)$.

Dans quelques cas, la somme minimisée reste trop grande pour être un minimum, même relatif. Dans de nombreux cas, plusieurs itérations convergent vers la même racine ; il est cependant rare que toutes les minimisations convergent vers la même racine. Dans la plupart des cas, nous avons trouvé des minimums relatifs isolés, facilement discernables les uns des autres. Toutefois, dans le cas de CuI et CuCl, les minimums étaient non seulement très nombreux, mais aussi larges et peu prononcés. Pour chaque composé, nous avons trouvé plusieurs combinaisons possibles de μ, γ_1, α_1, dont une sélection est présentée dans le tableau 2.2.2. Il est intéressant de noter que, dans tous les cas nous avons trouvé une racine avec $\alpha_1 \simeq 0$, $\alpha_2 \simeq \alpha$ et dans la plupart des cas encore une autre racine avec $\alpha_1 \simeq \alpha$, $\alpha_2 \simeq 0$.

Pour limiter le nombre de racines que nous allons traiter par la suite, nous avons d'abord éliminé les solutions, qui, sans équivoque, ne sont pas « physiques » [1]. Puis, nous avons tracé les courbes de dispersion correspondant à toutes les racines, ce qui nous a permis de sélectionner les meilleures. Nous avons aussi conservé les racines qui correspondaient aux cas douteux et incertains. Nous n'avons pas insisté dans cette étape-ci sur le choix exclusif de la racine caractérisée par la meilleure somme des écarts (2.2.16) — cette attitude est expliquée dans le chapitre 2.2.7.

Le résultat de cette sélection est inscrit dans la dernière colonne du tableau 2.2.2 et les courbes de dispersion qui correspondent à quelques-unes de ces racines se trouvent dans l'appendice 1. Leur concordance avec l'expérience n'est pas encore bonne, mais le but de cette étape réside dans le choix à faire parmi de trop nombreuses possibilités.

2.2.3. **Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle macroscopique.** — Le modèle est caractérisé par les paramètres indépendants

$$A,\ B,\ C_1+C_2,\ D_1+D_2,\ q,\ \gamma \equiv \gamma_1+\gamma_2,\ \alpha \equiv \alpha_1+\alpha_2 \qquad (2.2.17)$$

et par un paramètre dépendant des précédents :

$$F_1 + F_2 = C_1 + C_2 - (D_1 + D_2) \qquad (2.2.18)$$

Nous conservons A, α et $|\,q^*\,| \equiv |\,q + 4\gamma/3\,|$ ajustés dans le chapitre 2.2.1, en ce qui concerne les autres paramètres, nous procédons d'une façon analogue à 2.2.1 : avec plusieurs valeurs de q fixe, nous minimisons la somme (2.2.11) pour déterminer B, $C_1 + C_2$, $D_1 + D_2$ (les valeurs ajustées dans 2.2.1 nous servent comme point de départ), puis le choix de q se fait comme dans le chapitre 2.2.1. Seule la constante piézoélectrique est pertinente pour cette détermination, car χ^2 (éq. (2.2.11)) était trop inférieure à la condition de convergence pour avoir un minimum prononcé. Les résultats de l'ajustement sont résumés dans le tableau 2.2.3. La valeur de $F_1 + F_2$ nous indique dans quelle mesure nous nous sommes éloignés du modèle ABμν : ainsi, on trouve que, pour AlSb, GaSb, GaAs, les ressorts entre deuxièmes voisins décrivent suffisamment les quantités macroscopiques. Il n'en sera cependant pas de même pour les quantités microscopiques, comme nous le révèlera l'examen de F_1 et F_2 dans le chapitre suivant (tableau 2.2.4).

2.2.4. **Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle microscopique.** — Le modèle est décrit par les paramètres indépendants :

$$A,\ B,\ C_1,\ C_2,\ D_1,\ D_2,\ q,\ \gamma_1,\ \gamma_2,\ \alpha_1,\ \alpha_2 \qquad (2.2.19)$$

et par deux paramètres dépendants

$$F_1 = C_1 - D_1 \quad ; \quad F_2 = C_2 - D_2 \qquad (2.2.20)$$

[1] Nous avons fait une exception et nous avons suivi la racine n° 2 de ZnS jusqu'à la fin — afin de voir quelles sont les conséquences que peut entraîner le choix erroné de la racine « non physique » $(\mu, \gamma_1, \alpha_1)$.

Nous connaissons déjà les paramètres (2.2.17) ; il ne reste à déterminer que

$$C_1, D_1, \gamma_1, \alpha_1 \qquad (2.2.21)$$

tout en conservant (2.2.17). Nous ajustons (2.2.21) par la minimisation de la somme $S(\Delta) + S(\Lambda)$ (2.2.16), en utilisant comme valeurs initiales d'itération les μ, γ_1, α_1 déterminées dans 2.2.2. Dans cette minimisation, nous ne nous efforçons pas de trouver de nouvelles racines, l'accent est mis plutôt sur la continuité avec les racines de départ.

Le résultat de cette détermination est résumé dans le tableau 2.2.4, pour toutes les racines sélectionnées dans 2.2.2, pour une partie de celles-ci nous avons tracé les courbes de dispersion dans l'appendice 1. Nous constatons que les sommes des écarts se sont sensiblement améliorées dans tous les cas sauf pour CuI et CuCl. En utilisant les mêmes raisonnements que dans le paragraphe 2.2.2, nous choisissons pour la poursuite des ajustements les racines correspondant aux valeurs physiques les plus acceptables.

2.2.5. **Forces non centrales, modèle macroscopique.** — Le modèle est caractérisé par les paramètres indépendants

$$A,\ B,\ C_1 + C_2,\ D_1 + D_2,\ F_1 + F_2,\ q,\ \gamma = \gamma_1 + \gamma_2,\ \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \qquad (2.2.22)$$

et par un paramètre arbitraire

$$E_1 + E_2 \qquad (2.2.23)$$

parce qu'aucune quantité macroscopique ne dépend de $E_1 + E_2$.

Nous conservons les valeurs de A, q, γ, α déterminées dans 2.2.3 et nous ajustons B, $C_1 + C_2$, $D_1 + D_2$, $F_1 + F_2$ en minimisant (2.2.11). Comme il est clair que les 3 constantes élastiques qui entrent dans (2.2.11) ne peuvent pas définir 4 variables sans ambiguïté, nous choisissons B comme paramètre libre et déterminons les 3 autres comme fonctions de B :

$$C_1 + C_2(B), \quad D_1 + D_2(B), \quad F_1 + F_2(B) \qquad (2.2.24)$$

La connaissance des fonctions (2.2.24) pour des valeurs de B variant dans un large domaine nous serait inutile : seule nous intéresse la connaissance de (2.2.24) pour la valeur de B fixée dans le paragraphe 2.2.6. Nous pouvons supposer que cette valeur de B sera proche de la valeur B_0, qui a été fixée dans le modèle central (chap. 2.2.3) et, par conséquent, nous calculons les fonctions (2.2.24) trois fois : pour $B = B_0$ et pour $B = B_0 \pm 5$ %, toujours par minimisation de la somme des écarts (2.2.11). Ainsi, nous obtenons :

$$C_1 + C_2(B_0), \quad D_1 + D_2(B_0), \quad F_1 + F_2(B_0) \qquad (2.2.25)$$

et nous calculons facilement

$$\left.\frac{\partial(C_1+C_2)}{\partial B}\right|_{B_0}, \quad \left.\frac{\partial(D_1+D_2)}{\partial B}\right|_{B_0}, \quad \left.\frac{\partial(F_1+F_2)}{\partial B}\right|_{B_0} \qquad (2.2.26)$$

ce qui permettra de disposer chaque fois que nous en aurons besoin des fonctions (2.2.24) pour toutes les valeurs de B voisines de B_0.

Le résultat est résumé dans le tableau 2.2.5 ; notons que pour plusieurs composés (C, Si, Ge, Sn, ZnSe), le B_0 du tableau 2.2.5 ne correspond pas exactement au B du tableau 2.2.3 : ce sont les cas où l'ajustement du chapitre suivant (2.2.6) aura éloigné B de $\geqslant 10$ % de sa valeur fixée par le modèle central. Dans ces cas-là, nous avons été obligés de revenir en arrière et de recalculer (2.2.25) pour un autre B_0.

2.2.6. **Forces non centrales, modèle microscopique.** — Le modèle est caractérisé par les paramètres

$$A, B, C_1, C_2, D_1, D_2, E_1, E_2, F_1, F_2, q, \gamma_1, \gamma_2, \alpha_1, \alpha_2 \qquad (2.2.27)$$

Nous connaissons déjà les valeurs (2.2.22), (2.2.25), le paramètre B reste cependant libre. Nous ajustons d'abord

$$B, C_1, D_1, F_1, \gamma_1, \alpha_1 \qquad (2.2.28)$$

par minimisation de la somme $S(\Delta) + S(\Lambda)$, tout en respectant le modèle macroscopique 2.2.5 (c'est-à-dire nous nous servons des données (2.2.24), (2.2.25) pour calculer avec chaque B les valeurs correspondantes de $C_1 + C_2$, $D_1 + D_2$, $F_1 + F_2$). Comme d'habitude, les valeurs de (2.2.27) ajustées dans le modèle précédent (chap. 2.2.4) nous offrent un point de départ convenable. Ensuite, nous fixons les variables (2.2.28) et ajustons E_1, E_2 par minimisation de la somme $S(\Sigma)$ — cette dernière est la seule somme du type (2.2.16) qui dépend de E_1, E_2.

Notons que la variation de B dans la présente étape a parfois entraîné une légère détérioration de la constante piézoélectrique. Nous n'avons pas tenté d'améliorer par de petites corrections de q sa concordance avec l'expérience, pourtant parfaite dans les étapes précédentes, car cette opération exigerait, pour être menée à bien, plusieurs répétitions successives des étapes 2.2.5 et 2.2.6.

Le résultat de l'ajustement est résumé dans le tableau 2.2.6, où nous avons marqué dans la dernière colonne quel est notre choix définitif du meilleur modèle — compte tenu de la forme des courbes de dispersion. Pour InSb, les résultats n° 5 et n° 8 sont pratiquement équivalents, même en ce qui concerne les courbes de dispersion ; en préférant la racine n° 8, nous nous basons sur les raisonnements qui seront exposés ultérieurement dans le chapitre 3.1 : les paramètres à court rayon d'action qui correspondent à la racine n° 8 suivent les mêmes tendances que ceux des autres composés (fig. 3.1.3), ce qui, par contre, n'est pas le cas pour la racine n° 5. Le SiC ne figure pas dans le tableau 2.2.6, car nous avons estimé que les données expérimentales (limitées à la direction Λ) ne sont pas assez nombreuses pour justifier l'ajustement de cette version — dans ce cas particulier, nous nous arrêtons au modèle central, chapitre 2.2.6.

Les courbes de dispersion correspondant à la plupart des racines du tableau 2.2.6 se trouvent dans l'appendice 1.

2.2.7. **Discussion.** Les ajustements terminés, il est utile de formuler quelques remarques méthodiques, dont certaines n'étaient pas évidentes *a priori*.

La définition (2.2.16) des sommes à minimiser n'est pas la seule possible, nous avons aussi essayé de travailler avec les sommes des écarts *relatifs*, mais l'expé-

rience nous a montré que dans ce cas-là, la minimisation favorise *trop* les basses fréquences : l'ajustement des branches acoustiques s'est sensiblement amélioré — au détriment des branches optiques. Pour y remédier, on pourrait attribuer une pondération différente aux fréquences acoustiques et optiques : certains auteurs utilisent la pondération indirectement proportionnelle à l'erreur (relative) expérimentale

$$w_i \sim \frac{\omega_i}{\Delta\omega_i} \qquad (2.2.29)$$

L'utilisation des sommes (2.2.16) correspond physiquement à la pondération

$$w_i \sim \left(\frac{\omega_i}{\Delta\omega_i}\right)^2 \qquad (2.2.30)$$

dans une somme d'écarts relatifs et à la supposition de $\Delta\omega_i$ constant.

Nous avons vu, dans le chapitre 2.2.2, que le problème est moins ardu pour trouver les racines dans l'espace des paramètres, que d'en sélectionner une, parmi plusieurs possibles. Selon quels critères peut-on choisir, dans l'ensemble des minimums relatifs, le minimum qui est « physique » et, si possible, absolu ? Il ne faut surtout pas se fier excessivement aux valeurs de la somme minimisée, notamment dans les versions simplifiées du modèle. A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 2.2.3 trois exemples d'ajustements ; les courbes en traits pleins et en pointillés sont caractérisées par la même somme des écarts quadratiques et pourtant l'une est sûrement préférable à l'autre.

Tessman-Kahn-Shockley [44] sont des guides assez incertains. L'ajustement simultané de plusieurs composés qui se ressemblent, nous a offert un autre test du même genre : suivre les tendances établies *ad hoc* et les régularités « empiriques » des diverses caractéristiques des modèles (Un exemple : le choix du modèle n° 8 de l'InSb dans le chapitre 2.2.6).

On peut citer plusieurs exemples publiés, où les valeurs ajustées des paramètres du même modèle peuvent varier dans de larges limites, selon la méthode ou plutôt la « philosophie » de l'ajustement, qui a été utilisée. L'attitude exprimée par notre procédé, chapitres 2.2.1-2.2.6, reflète la conception suivante :

1° ε^∞, ω_{LO}, ω_{TO} sont ajustés exactement, par 3 paramètres calculés analytiquement,

2° c_{11}, c_{12}, c_{44}, e_{14} sont satisfaits par 4 paramètres, exactement, à une erreur des méthodes numériques près,

3° les $\omega(\boldsymbol{k})$ expérimentales sont ajustées dans la mesure du possible, par les 8 paramètres qui restent.

En principe, les désaccords éventuels entre les $\omega(\boldsymbol{k})$ calculées et expérimentales sont à inscrire sur le compte de l' « inadaptation » du modèle. Notons cependant que le résultat aurait pu être légèrement amélioré, si la méthode d'ajustement avait tenu compte des erreurs expérimentales des quantités 1° et 2°. Ainsi, les A, α, q^* devraient être variables avec certaines marges d'erreur, les c_{11}, c_{12}, c_{44} pourraient être ajustés par seulement 2 paramètres au lieu de 3, etc. Les « degrés de liberté » économisés pourraient ensuite

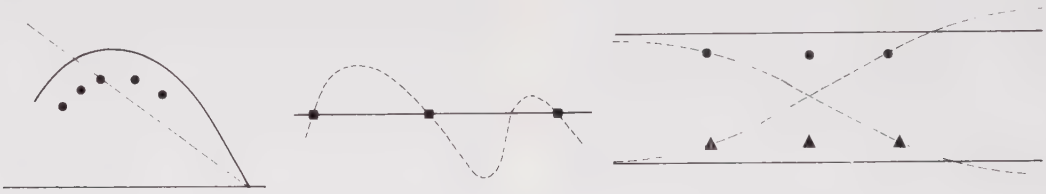


FIG. 2.2.3. — *La minimisation de la somme des écarts ne produit pas nécessairement de meilleures combinaisons de paramètres. Les courbes en trait plein et en pointillé sont caractérisées par les mêmes sommes des écarts quadratiques et pourtant l'une est préférable à l'autre.*

Dans les cas semblables, le rejet des courbes en pointillé serait justifiable, même si leurs sommes des écarts étaient un peu plus favorables que celles des courbes en trait plein. L'utilité des sommes des écarts est donc surtout dans le fait qu'elles permettent de rechercher tous les minimums relatifs. Les choix de la figure 2.2.3 ne se présentent pratiquement que dans la version AB$\mu\nu$ et ils sont facilement résolus, si l'on trace chaque fois les courbes de dispersion.

Le choix selon les critères « physiques » nous paraît plus significatif qu'une simple comparaison des sommes des écarts, malheureusement ce choix n'agit que dans le sens négatif : nous reconnaissons parfois quelles racines sont contraires au bon sens, mais en ce qui concerne les autres, nous savons rarement si elles sont « physiques » ou pas. La polarisabilité électrique (individuelle) $\alpha(\kappa)$ nous offre souvent une indication dans ce sens, cependant nous avons dû constater (pour les cristaux de la structure blende) que les valeurs de servir à mieux satisfaire les $\omega(\boldsymbol{k})$ expérimentales. Nous croyons que cette modification du procédé multiplierait le nombre des opérations par $\approx 3^7$; elle laisse encore ouverte la voie à l'expérimentation.

2.3. **Modèle des ions rigides**

Comme le modèle des ions rigides est un cas spécial de l'ALD, nous avons utilisé les mêmes procédés d'ajustement pour déterminer aussi les paramètres de ce modèle. Après avoir passé par les mêmes simplifications que dans le chapitre 2.2, nous avons inscrit les résultats des 6 étapes dans les tableaux 2.2.7-2.2.11. L'ajustement était plus simple que dans le cas de l'ALD, car nous avions moins de paramètres et le problème du choix parmi de nombreuses racines ne se posait pas. Les courbes de dispersion correspondantes se trouvent dans l'appendice 1.

2.4. **Discussion**

Les courbes de dispersion calculées dans les différentes versions de l'ALD et du RIM sont résumées dans l'appendice 1.

En utilisant le meilleur modèle de chaque composé, nous avons résolu l'équation (A5.23) pour 913 différents vecteurs $\boldsymbol{k}$ de la zone de Brillouin réduite, et nous avons enregistré sur la bande magnétique les valeurs propres $\omega(\boldsymbol{k}j)$ et les vecteurs propres $w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j)$ correspondants. Ces enregistrements pourront servir ultérieurement pour tout calcul d'application (fonctions de Green). Dans le présent travail, nous n'avons traité qu'une application de base, notamment la densité du spectre des fréquences ; les résultats de ce calcul sont résumés dans l'appendice 2.

Les courbes de dispersion données dans l'appendice 1 montrent que les fréquences calculées pour la branche $\Sigma_2 A$ sont souvent inférieures aux fréquences expérimentales. On note aussi des écarts entre théorie et expérience pour les branches ΛO. Bien que ces déviations, en général, ne dépassent pas l'erreur expérimentale, nous croyons qu'elles justifient en elles-mêmes le prochain effort ayant pour but l'amélioration du modèle.

Pour définir le domaine d'application de l'ALD, il est important de savoir que nous n'avons pas réussi à ajuster les courbes de dispersion de C, Si, Ge, Sn. D'autre part, le modèle ne conduit pas à la brusque élévation de la branche $\Sigma_1 A$ de CuCl et à la petite « bosse » sur la branche $\Sigma_1 O$ du GaAs. Si nous comparons ce résultat avec la répartition de la charge électronique $\rho(\boldsymbol{r})$ dans la maille calculée à partir de la structure de bandes (fig. A3.1-A3.15), la conclusion qui s'impose est que l'ALD ne s'applique qu'aux cas où la charge portée par la liaison est soit faible, soit suffisamment localisée sur un des deux sites. Il serait intéressant de savoir, si la considération des paramètres γ_3, γ_4 dans l'équation (1.3.27) (qui correspondrait à l'utilisation du modèle Karo-Hardy complet) modifierait substantiellement cette dernière conclusion. Dans le cas négatif, la solution pourrait se trouver dans la considération d'une troisième sorte de dipôles, qui seraient situés sur la liaison. Le cas du CuCl est un peu particulier, par suite de la présence des électrons d qui, depuis longtemps, ont été supposés participer à la liaison. L'énergie des électrons $3d^{10}$ dans un atome du cuivre n'est que légèrement inférieure à celle de l'électron $4s^1$ et légèrement supérieure à l'énergie des électrons $3p^5$ dans un atome de Cl. Par conséquent, dans le CuCl on peut s'attendre à une hybridisation *s-p-d* de tous ces 16 électrons. Les calculs récents de la structure de bandes [39-42] du CuCl ont exprimé cette idée avec plus de rigueur, en calculant le *caractère des bandes*. Pour ne citer que [41], la bande de valence supérieure dans CuCl est composée (au point Γ) pour 69 % des orbitales d du Cu et pour 27 % des orbitales p du Cl. Au point X, ces chiffres s'élèvent même à 85 % et 9 %. Même si nous prenons avec une certaine réserve les chiffres exacts (compte tenu de la divergence des résultats provenant de diverses sources), la dominance des orbitales d semble être établie.

Les calculs de la répartition de la charge dans la maille, semblables aux calculs de Walter et Cohen [43] n'ont pas été faits pour CuCl, mais il est clair, que l'image d'une liaison localisée entre deux atomes — l'idée qui est à l'origine de notre modèle — perd beaucoup de son sens, lorsque les électrons d entrent en jeu.

Nous avons aussi tracé, dans l'appendice 1, les courbes qui correspondent à un choix « non physique », (fig. A1.21 *a*) ou artificiel (fig. A1.21 *b*) de la racine, dans le processus d'ajustement. Dans le cas de ZnS-racine n° 2 (fig. A1.21 *a*), seul le comportement des branches ΣO est modifié. Comme les mesures neutroniques ne sont presque jamais complètes pour ces branches, on pourrait facilement préférer ce modèle aux autres, si on se fiait uniquement aux sommes des écarts — danger que nous avons fait remarquer dans le chapitre 2.2.7. Le modèle tracé sur la figure A1.21 *b* est le modèle $AB\mu\nu$ macroscopique, complété par les suppositions

$$\mu = \nu,\ \alpha_1 = 0,\ \gamma_1 = 0,\ \alpha_2 = \alpha,\ \gamma_2 = \gamma \quad (2.4.1)$$

Nous avons tracé le résultat correspondant pour illustrer à quelle précision on peut s'attendre, si on cherche à ne pas utiliser les mesures neutroniques (par exemple, dans les cas où celles-ci ne sont pas disponibles). Malgré un désaccord important entre le modèle et l'expérience, apparent sur les courbes de dispersion, la forme générale de la densité des phonons $\bar{g}_1(\omega)$ (fig. A2.11 *b* et *d*) est, en principe, reproduite par ce modèle simplifié, bien que la position des pics soit un peu décalée.

Sur les figures A1.11-A1.20, nous avons reproduit les courbes de dispersion calculées à l'aide du modèle des ions rigides (chap. 2.3). Si dans les versions simplifiées ($AB\mu\nu$ ou centrale), l'accord du RIM avec l'expérience est inférieur à celui de l'ALD, dans la version complète les courbes de dispersion sont pratiquement les mêmes et dans le RIM et dans l'ALD : l'effet des interactions à long rayon d'action est alors partiellement corrigé par les paramètres, qui sont réservés pour les forces à court rayon d'action.

Lorsque, dans un composé, le RIM à 11 paramètres (fig. A1.11, par exemple) offre un ajustement des courbes de dispersion presque identique à celui de l'ALD à 15 paramètres (fig. A1.1), quel modèle est le plus adapté ? Dans des cas semblables, la réponse peut difficilement être catégorique : le choix se fait entre la simplicité et le réalisme. Notons, cependant, que dans nos modèles la « quasi-identité » des deux résultats ne concerne que les courbes de dispersion. Dès que nous descendons des lignes de haute symétrie vers l'intérieur de la zone de Brillouin, la similitude est moins prononcée et la densité $g_1(\omega)$ calculée dans RIM (fig. A2.11 *c*) est sensiblement différente de celle qui correspond à l'ALD (fig. A2.1 ou A2.11 *a*). Dans les cas de SiC, GaP, GaAs, ZnSe, CuI, l'utilisation du RIM (dans sa version la plus complète) faisait disparaître 1-2 pics du spectre $g_1(\omega)$. Étant donné que la méthode d'échantillonnage ne nous a pas fourni des courbes de densité des phonons suffisamment régulières pour que nous puissions faire l'analyse des points critiques, nous avons cru intéressant de nous interroger sur le contenu d'un pic entier du spectre, c'est-à-dire sur les points de l'espace réciproque, qui contribuent au $g_1(\omega)\Delta\omega$. Sur la figure 2.4.1, nous avons tracé, à titre d'exemple, cette partie de la zone de Brillouin, qui forme dans ZnS le pic entre

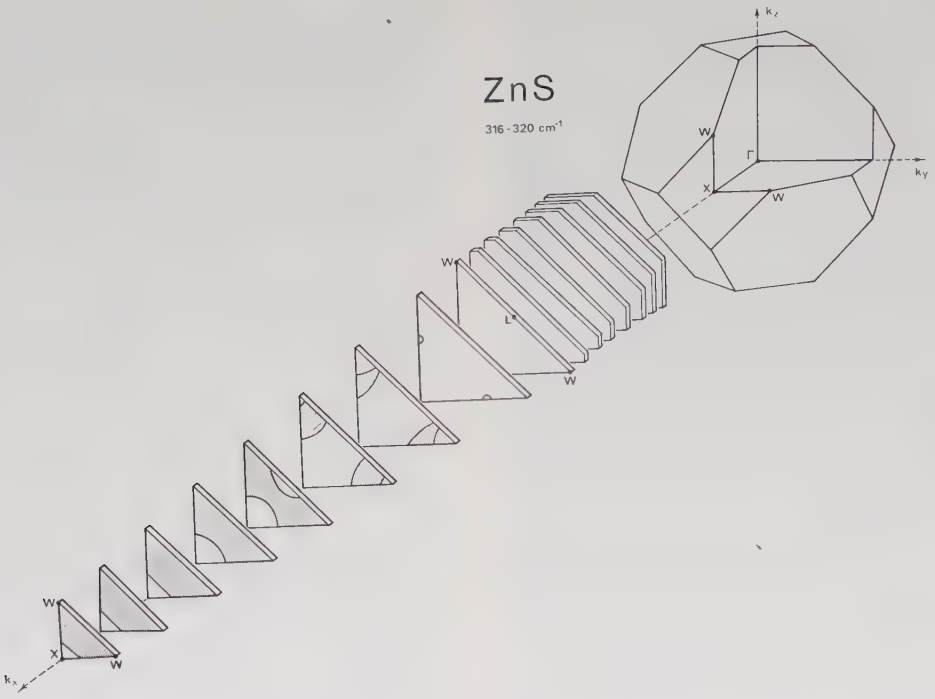


FIG. 2.4.1. — *Plus de 10 % du volume de la zone de Brillouin contribue au pic 316-320 cm⁻¹ de* $g_1(\omega)$.

316 et 320 cm^{-1}. Bien que l'idée générale d'attribuer les *points critiques* du spectre $g_1(\omega)$ à certains modes de vibration (et notamment à certains points de haute symétrie dans l'espace réciproque) ne puisse pas être mise en doute, la figure 2.4.1 montre, comme il serait problématique de vouloir étendre des étiquettes de ce genre aux pics entiers : plus de 10 % du volume de la zone de Brillouin est responsable du pic de largeur 4 cm^{-1} sur la figure 2.4.1.

CHAPITRE 3

DISCUSSION

Plusieurs auteurs ont cherché à dégager des tendances des résultats expérimentaux caractérisant l'ensemble des composés ayant la structure de la blende [1-6, 12]. Notre étude simultanée de la dynamique de réseau de plusieurs cristaux de cette structure nous permet de chercher plutôt les interdépendances entre les paramètres des modèles. Ces relations sont apparemment à l'origine des régularités observées parmi les caractéristiques macroscopiques qui les reflètent.

Notre attention est orientée, d'une part, sur la charge ionique dans le modèle ALD, d'autre part, sur les forces entre premiers voisins. En utilisant diverses représentations de ces dernières, nous étudions leurs variations avec l'ionicité et avec la distance interatomique. Nous allons trouver que les forces centrales dominent les interactions dans les composés I-VII, des forces non centrales (à trois corps) sont dominantes dans les III-V et IV-IV, alors que les cristaux II-VI présentent un cas intermédiaire. En traduisant nos paramètres du modèle ALD en forces qui provoquent la tension et le fléchissement de la liaison (« bond stretching », « bond bending »), nous verrons que ces dernières disparaissent à l'approche de l'ionicité critique, à laquelle la transition de phase blende → structure NaCl a lieu.

En comparant la charge ionique statique, déterminée par nos modèles, avec cette partie de la charge électronique qui est emmagasinée dans la zone de Wigner-Seitz, nous trouvons (en partant des calculs de la structure de bandes), que c'est plutôt la première, qui a une signification physique. Nous avons expliqué les variations qu'elle présente en fonction de l'ionicité de Pauling et nous avons examiné comment on peut appliquer l'ionicité de Phillips.

En étudiant les deux échelles d'ionicité, nous avons cherché à élucider la signification physique de l'échelle de Pauling. L'étude nous a amenés à proposer une modification de la définition de cette dernière, qui élimine de la théorie de Pauling certaines contradictions internes, tout en conservant les valeurs numériques de son échelle.

3.1. Forces entre les premiers voisins

L'interaction entre les premiers voisins est caractérisée par les paramètres tensoriels A, B (1.4.40) et la figure 3.1.1 *a* nous montre que B est approximativement une fonction linéaire de A. Il est cependant plus instructif de suivre les variations de A, B avec la distance interatomique r_0. Les figures 3.1.1 *b* et *c* nous font découvrir une certaine régularité à l'intérieur de chaque groupe (I-VII, II-VI, III-V, IV-IV), ce qui suggère l'idée, que la régularité des $A(r_0)$, $B(r_0)$ reflète les régularités des potentiels centraux entre les premiers voisins $\varphi'_{12}(r_0) = r_0(B - A)$, $\varphi''_{12}(r_0) = -A - 2B$. Les

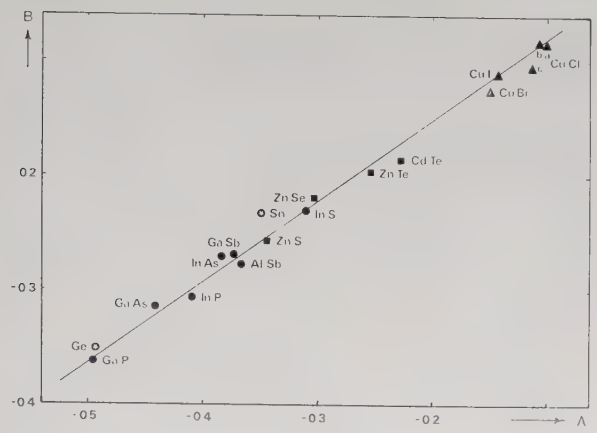


FIG. 3.1.1 *a*.

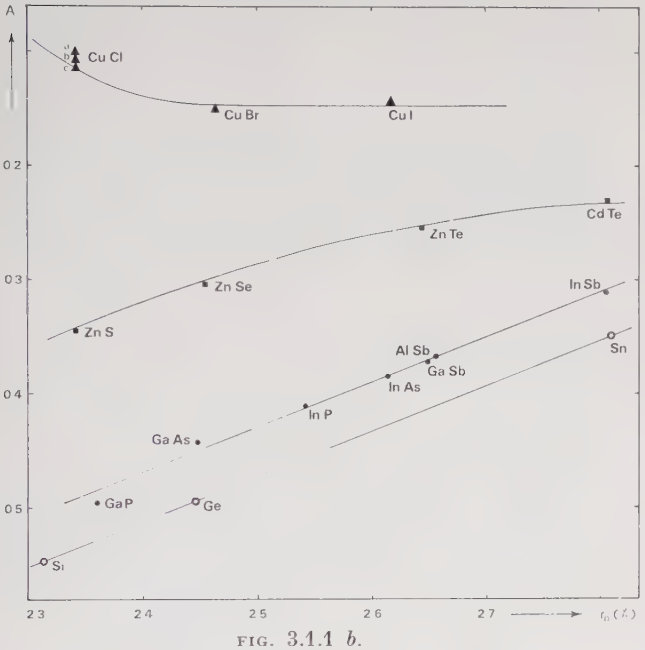


FIG. 3.1.1 *b*.

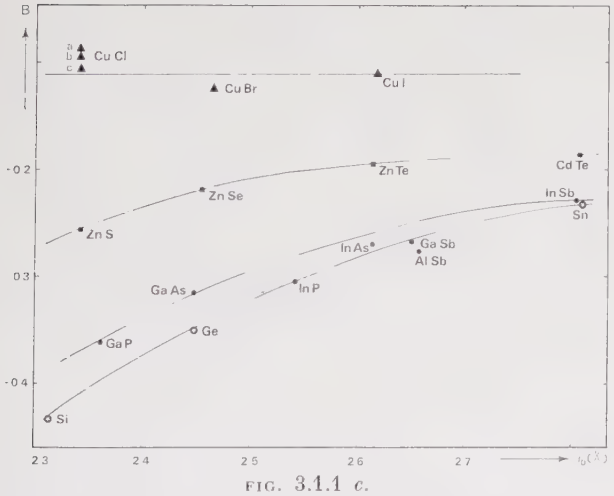


FIG. 3.1.1 *c*.

FIG. 3.1.1. — *Les paramètres de forces entre premiers voisins (A, B, éq. (1.4.40)) sont reliés, approximativement, par une relation linéaire. Ils varient comme des fonctions monotones de la distance interatomique* r_0.

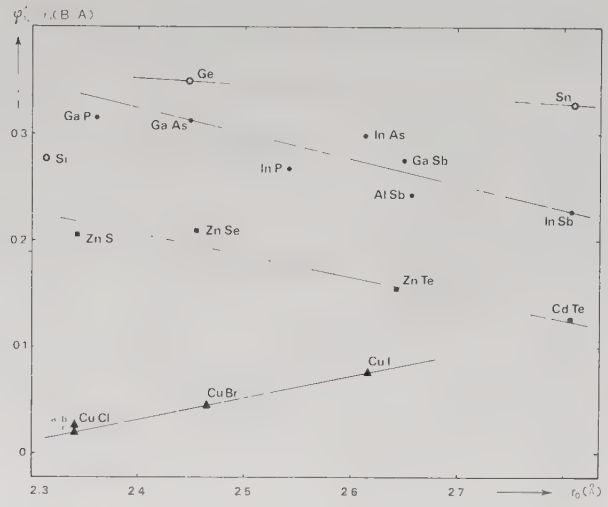


FIG. 3.1.2 *a*.

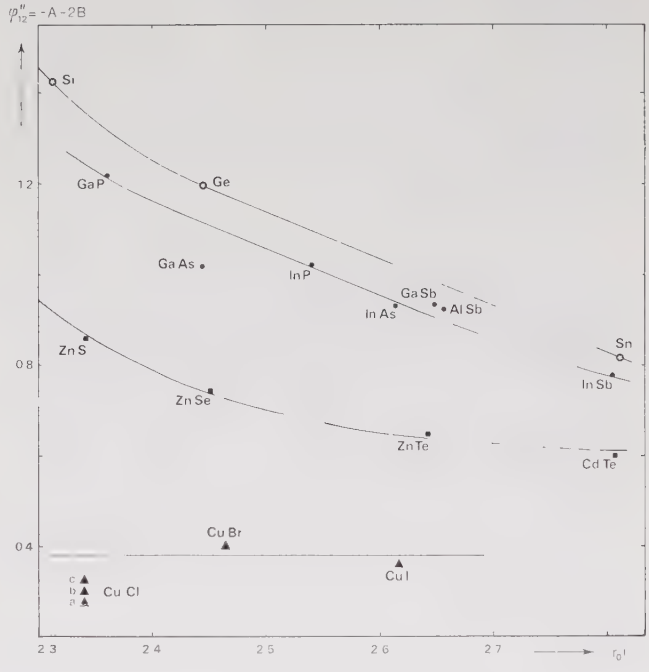


FIG. 3.1.2 *b*.

FIG. 3.1.2. — *Forces entre premiers voisins, converties (formellement) en potentiel* $\varphi_{12}(r)$ *d'interaction centrale.*

figures 3.1.2 *a* et *b* semblent confirmer cette hypothèse, il ne faut pas cependant perdre de vue que l'interaction entre premiers voisins n'est pas nécessairement centrale et que la figure 3.1.2 ne représente, peut-être, guère plus que des combinaisons, créées sans fondement, des paramètres A, B.

Faute de pouvoir interpréter sans ambiguité les régularités présentes sur les figures 3.1.1 ou 3.1.2 [1], cherchons à éclaircir la question de la contribution centrale et non centrale aux interactions entre premiers voisins.

Supposons que, dans nos cristaux, les forces à court

[1] Rappelons que les lignes sur la figure 3.1.2 *a* ne représentent pas la dérivation $\varphi'_{12}(r)$, $r \in (1{,}8\ \text{Å};\ 2{,}8\ \text{Å})$, d'un potentiel « universel » $\varphi_{12}(r)$, commun pour tous les composés d'un groupe — l'idée, qui s'impose à première vue.

rayon d'action puissent être décrites par un potentiel VFF (A.6.1) et choisissons le modèle :

$$(\lambda\ \rho\ \mu\ \sigma\ \nu\ k_\theta,\ k'_\theta) \qquad (3.1.1)$$

qui représente, de façon la plus simple, les forces non centrales (à 3 corps).

Supposons aussi, que l'énergie électrostatique de nos cristaux puisse s'écrire comme (1.4.29) :

$$E^{elstat} = -N\alpha_M q^2/r_0 \qquad (3.1.2)$$

Il est certain qu'au moins la deuxième des hypothèses simplifie considérablement la réalité. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à ce que nos résultats *numériques* dans la suite ne soient que très approximatifs.

Nous croyons cependant, que notre conclusion *qualitative* est indépendante de nos approximations.

A l'aide du tableau A6.1, en respectant la condition d'équilibre (A6.4) avec $Ze = q$, nous transformons les paramètres tensoriels en paramètres VFF (3.1.1). Bien entendu, cette transformation est à comprendre dans le sens des moindres carrés — nous cherchons les $\lambda \ldots k'_\theta$ de telle sorte que la somme des écarts quadratiques des A ... F_2 soit minimum — son résultat est résumé dans le tableau 3.1.1. Nous nous sommes limités aux composés dont nous connaissons le modèle *non central* (tableau 2.2.6).

L'examen du tableau 3.1.1 nous montre que ξ est positif pour tous les cristaux examinés (sauf le diamant), donc contrairement à ce que l'on croit habituellement, le potentiel central entre premiers voisins est attractif. Nous avons déjà fait remarquer après l'équation (1.4.35) qu'une telle situation n'est nullement absurde, lorsque les forces entre seconds voisins interviennent. Le tableau 3.1.1 nous enseigne réellement que ce sont précisément ces forces-là qui sont répulsives ($\rho < 0$ ou $\sigma < 0$, ou les deux) et qui stabilisent donc le cristal.

Comme on pouvait s'y attendre, les variations des paramètres VFF avec r_0 présentent les régularités dont deux exemples sont tracés sur la figure 3.1.3. Il est clair que le comportement des $A(r_0)$, $B(r_0)$ sur les figures 3.1.1 *b* et *c* reflète les régularités un peu plus élémentaires comme $\xi(r_0) \ldots k'_\theta(r_0)$; malgré cela, ces dernières, représentées sur la figure 3.1.3, sont moins concluantes que les figures 3.1.1 *b* et *c*, faute d'un nombre plus élevé des points.

La connaissance des éléments du potentiel central $r_0\xi = \varphi'_{12}(r_0)$ et de la contribution non-centrale $k_\theta + k'_\theta$, nous permet de juger si l'interaction entre les premiers voisins est centrale. La figure 3.1.4 met en évidence les écarts à la relation :

$$r_0(B - A) \stackrel{?}{=} \varphi'_{12}(r_0) \equiv r_0\xi \qquad (3.1.3)$$

Nous constatons que l'on *peut considérer les interactions entre premiers voisins comme centrales dans les composés I-VII ; par contre, dans les IV-IV et III-V, elles sont caractérisées par les forces non centrales importantes. Les composés II-VI* (à l'exception du ZnS, peut-être *présentent un cas intermédiaire*, les deux contributions étant assez importantes. Conclusions qui ne surprennent guère. Nous pouvons encore chercher leurs confirmations sur la figure 3.1.3 pour trouver les forces non centrales négligeables pour les I-VII et

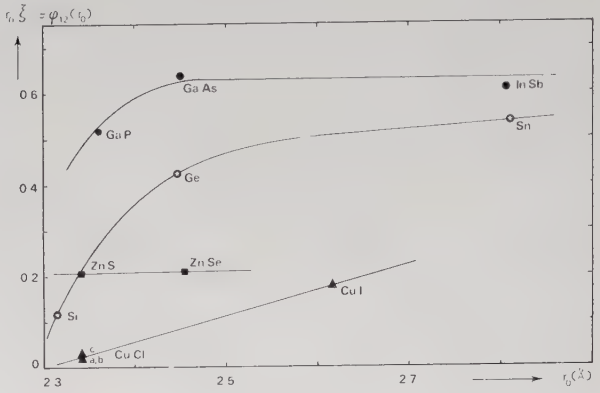


FIG. 3.1.3 *a*.

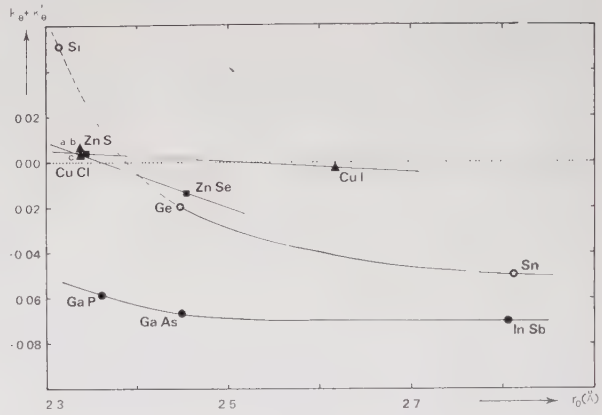


FIG. 3.1.3 *b*.

FIG. 3.1.3. — *Paramètres des forces de valence en fonction de la distance interatomique. ξ, paramètre de forces centrales, à deux corps ; k_θ, k'_θ, paramètres de forces angulaires, à trois corps.*

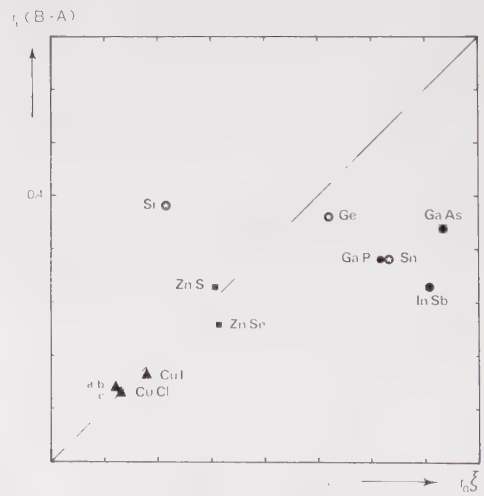


FIG. 3.1.4. — *Écarts à la relation* (3.1.3.). *r_0(B-A), force centrale entre premiers voisins calculée formellement, sans tenir compte des interactions à trois corps ; $r_0\xi$, paramètre de forces centrales dans le cadre du modèle VFF.*

fortes pour les IV-IV, III-V. Nous pouvons aussi prédire, en nous basant uniquement sur la connaissance

du paramètre de réseau, que pour ZnTe la contribution des forces non centrales sera relativement forte, tandis que pour CuBr, nous aurons des forces presque parfaitement centrales.

Constatons encore que nous avons accompli tous les calculs de ce chapitre et que nous avons examiné les mêmes dépendances pour les paramètres du modèle des ions rigides — sans cependant trouver les mêmes (ou d'autres) régularités qu'avec l'ALD.

3.2. « Bond stretching », « Bond bending »

L'hypothèse des forces centrales nous a conduit dans les équations (1.4.5)-(1.4.14) à décrire les paramètres de forces comme les combinaisons des termes :

$$-\frac{1}{r}\varphi'_{\kappa\kappa'}(r) \quad \text{et} \quad -\varphi''_{\kappa\kappa'}(r) \qquad (3.2.1)$$

évaluées pour $r = |\,\boldsymbol{x}(l'\kappa') - \boldsymbol{x}(l\kappa)\,|$ (à l'équilibre). On parle parfois des termes (3.2.1) respectivement comme d'une « force qui provoque le fléchissement de la liaison » (« bond bending ») et comme d'une « force qui entraîne la tension de la liaison » (« bond stretching ») [7, 8].

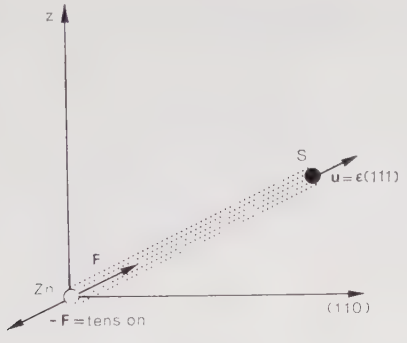


FIG. 3.2.1 *a*.

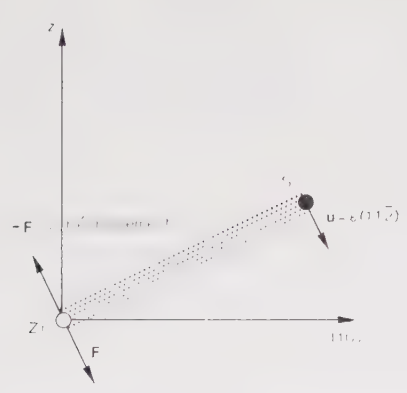


FIG. 3.2.1 *b*.

FIG. 3.2.1. *a*, *b*. — *La force agissant sur un atome et résultant du déplacement d'un atome voisin peut être décomposée en « force d'étirement » et « forces de fléchissement » de la liaison.*

Pour comprendre le sens de cette terminologie, au lieu d'examiner le cas général, considérons l'exemple des premiers voisins dans la blende (fig. 3.2.1 *a*) :

a) L'*atome S est déplacé dans la direction de la liaison* de $\boldsymbol{u} = \varepsilon(111)$. La force qui agit sur Zn est donc (A5.17) :

$$\mathbf{F}(\mathrm{Zn}) = -\begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}\varepsilon\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix} = -\varepsilon(A+2B)\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix} = \varphi''_{12}(r_0)\varepsilon\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix} \qquad (3.2.2)$$

suivant la direction de la liaison. Si on conçoit $\mathbf{F}(\mathrm{Zn})$ comme une « force que la liaison exerce sur Zn », on peut identifier $-\mathbf{F}(\mathrm{Zn}) = -\varepsilon\varphi''_{12}(r_0)\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix}$ à la force que Zn exerce sur la liaison, provoquant ainsi sa tension.

b) L'*atome S est déplacé dans une direction perpendiculaire à la liaison*, par exemple $\boldsymbol{u} = \varepsilon(1\,1\,\bar{2})$. La force qui agit sur Zn est donc :

$$\mathbf{F}(\mathrm{Zn}) = -\begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}\varepsilon\begin{bmatrix}1\\1\\-2\end{bmatrix} = \varepsilon(B-A)\begin{bmatrix}1\\1\\-2\end{bmatrix} = \frac{\varphi'_{12}(r_0)}{r_0}\varepsilon\begin{bmatrix}1\\1\\-2\end{bmatrix} \qquad (3.2.3)$$

perpendiculairement à la liaison. En suivant le même raisonnement qu'avec (3.2.2), la « force que Zn exerce sur la liaison » est $-\mathbf{F}(\mathrm{Zn})$, ce qui permet d'identifier $-\varphi'_{12}(r_0)/r_0$ à la force qui entraîne le fléchissement de la liaison.

c) Un *déplacement arbitraire* $\boldsymbol{u}(\mathrm{S})$ peut se décomposer en une composante dans la direction de la liaison et deux dans les deux directions perpendiculaires à celle-ci. De même, la réponse $-\mathbf{F}(\mathrm{Zn})$ peut se décomposer en une composante d'étirement, parallèle à la liaison et deux composantes de fléchissement, perpendiculaires à celle-ci.

Nous nous apercevons que la notion d'étirement et de fléchissement n'est pas liée à la supposition des forces centrales et que les combinaisons $A - B$, $A + 2B$ représentent les forces qui entraînent la tension ou le fléchissement de la liaison dans le cas tout à fait général.

Sur la figure 3.2.2 *a*, nous avons tracé le rapport des forces d'étirement sur les forces de fléchissement, en fonction de l'ionicité (Phillips). Il n'est pas surprenant que le fléchissement diminue avec l'augmentation de l'ionicité car les forces radiales dominent les interactions entre les atomes ou les ions à couches fermées [4, 5, 9]. Il semble, cependant, que la disparition des forces de fléchissement a déjà lieu à l'approche de l'ionicité $f_i = 0{,}785$, ionicité critique pour la transition de phase entre la structure blende et la structure NaCl [9].

Un comportement similaire a déjà été constaté pour la charge résidant sur la liaison [10, 11], qui, elle aussi, a tendance à disparaître à l'approche de l'ionicité critique (voir fig. 3.2.2 *b*). Bien que les points sur la figure 3.2.2 *a* sont relativement dispersés, la ressemblance avec la figure 3.2.2 *b* est frappante.

L'idée d'examiner le rapport des forces de fléchissement sur les forces d'étirement est due à Martin [4, 5] et son résultat (la dépendance linéaire, proportionnelle à $(1 - f_i)$ est reproduit sur la figure 3.2.2 *c*.

La comparaison de « *c* » avec « *a* » pourrait prêter à confusion pour plusieurs raisons. D'abord, parce que ce ne sont pas les mêmes quantités, qui sont portées sur l'axe vertical sur les figures 3.2.2 *c* et 3.2.2 *a*.

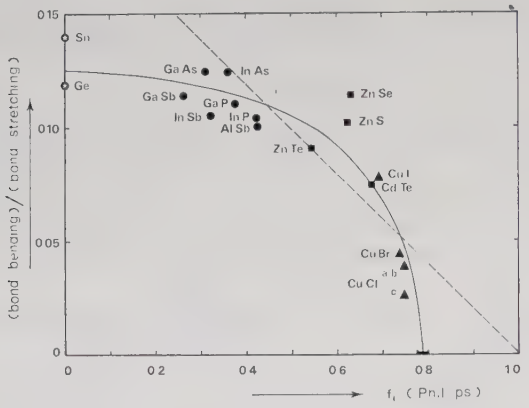


FIG. 3.2.2 *a*. — *Le rapport des forces d'étirement sur les forces de fléchissement diminue avec l'ionicité de Phillips, pour disparaître à l'approche de l'ionicité critique, à laquelle la transition structure blende → structure NaCl a lieu. La ligne droite correspond à celle de la figure* 3.2.2. *c*.

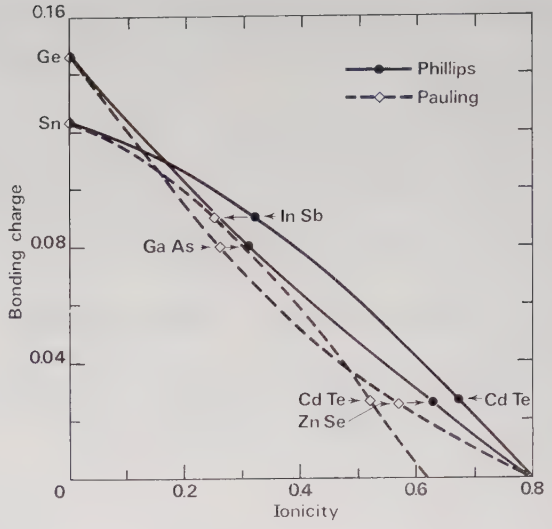


FIG. 3.2.2 *b*. — *Charge portée par la liaison* (WALTER J. P., COHEN M. L., *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 17).

En utilisant les variables α, β de Martin, notre rapport fléchissement/étirement s'exprime comme :

$$\frac{A - B}{A + 2B} = \frac{-2\beta}{-3\alpha + \beta} \approx \frac{2\beta}{3\alpha} \qquad (3.2.4)$$

Nous avons tracé, en pointillé, sur la figure 3.2.2 *a* la ligne qui correspond à la ligne droite sur la figure 3.2.2 *c*, compte tenu de l'équation (3.2.4). Le fait que les deux figures sont maintenant encore assez différentes, est dû à ce que Martin utilise le modèle des ions rigides, néglige les interactions entre deuxièmes voisins et utilise l'approximation de Keating (1).

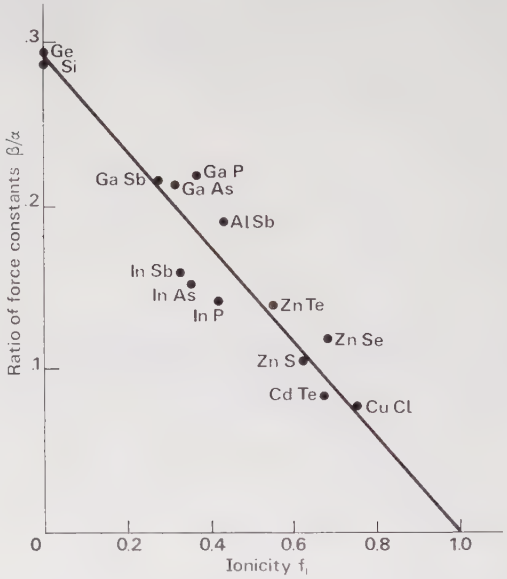


FIG. 3.2.2 *c*. — « *Bond-bending* »/« *Bond-stretching* » *dans le modèle des ions rigides, approximation de Keating* (MARTIN R. M., *Phys. Rev.*, 1970, *B1*, 4005).

3.3. **Charge ionique et ionicité d'après Pauling**

En ajustant les paramètres macroscopiques, tableau 2.2.3, seule la valeur expérimentale de la constante piézoélectrique a été pertinente pour la détermination de la charge ionique statique. Le « courant d'information » dans cet ajustement était à peu près le suivant :

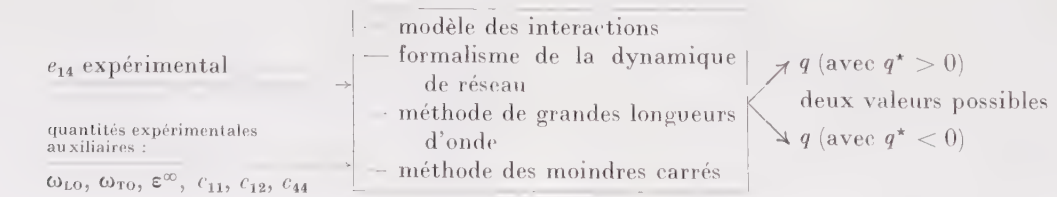


FIG. 3.3.1.

(1) Pour le lecteur désireux de vérifier (3.2.4), signalons quelle est la correspondance entre nos paramètres VFF et ceux de Martin :

Martin	k_r	k_θ	$k'_{r\theta}$	k'_{rr}	0
Présent travail	λ	$(k_\theta + k'_\theta)/2$	$(k_{r\theta} + k'_{r\theta})/4$	$(k_{rr} + k'_{rr})/4$	μ, ν

L'approximation de Keating impose à nos paramètres les valeurs :

$$k_{rr} + k'_{rr} = (k_\theta + k'_\theta)/4 \; ; \quad k_{r\theta} + k'_{r\theta} = \sqrt{2}(k_\theta + k'_\theta)/2$$

et remplace λ, $(k_\theta + k'_\theta)$ par α, β :

$$\alpha = \lambda/3 - (k_\theta + k'_\theta)/8 \qquad \lambda = 3\alpha + \beta/2$$
$$\beta = 3(k_\theta + k'_\theta)/8 \qquad k_\theta + k'_\theta = 4\beta/3$$

Ainsi les paramètres tensoriels A, B s'écrivent : $A = -\alpha - \beta$; $B = -\alpha + \beta$.

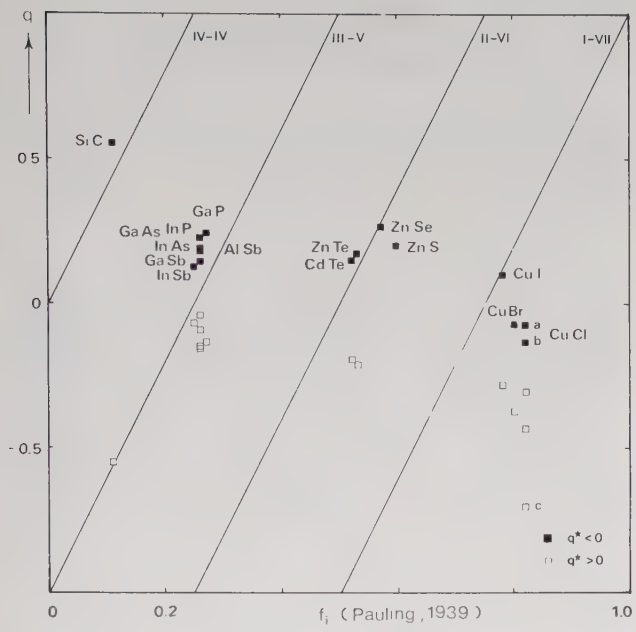


FIG. 3.3.2. — *La charge ionique statique q, ajustée dans la version centrale du modèle ALD, varie approximativement comme une fonction linéaire* (3.3.13) *de l'ionicité de Pauling.*

Les valeurs de q ainsi déterminées, tracées en fonction de l'ionicité de la liaison, ont tendance à suivre les lignes droites, dessinées sur la figure 3.3.2.

Pour interpréter cette régularité, revenons à l'analogie entre le cristal AB et la molécule diatomique A — B, évoquée dans le chapitre 1.2. Nous avons fait remarquer notamment que la charge ionique statique q (paramètre formel du modèle) pourrait éventuellement exprimer le moment dipolaire de la molécule diatomique, par la relation (1.2.2)

$$\boldsymbol{p} = -q\boldsymbol{r}_0 \tag{3.3.1}$$

Le moment dipolaire d'une molécule se compose du moment dipolaire des cœurs et de celui des électrons. Les cœurs d'une molécule A^NB^{8-N} contribuent par le dipôle

$$\boldsymbol{p}^{\text{core}} = (8 - N)\boldsymbol{r}_0 e \tag{3.3.2}$$

au moment dipolaire total (voir fig. 3.3.3 *a*) [1].

Quant à la contribution des électrons de valence, elle ne se calcule facilement que dans deux cas extrêmes : le cas purement covalent (partage symétrique des électrons, fig. 3.3.3 *b*) et le cas purement ionique (fig. 3.3.3 *c*).

Dans le système $\langle x'y'z' \rangle$ de la figure 3.3.3 *b*, le moment dipolaire des 8 électrons est zéro, grâce à la symétrie de leur répartition. Donc, dans le système $\langle Oxyz \rangle$:

$$\boldsymbol{p}^{\text{él}}_{A:B} = -8e\frac{\boldsymbol{r}_0}{2} = -4e\boldsymbol{r}_0 \tag{3.3.3}$$

Dans le système $\langle x'y'z' \rangle$ de la figure 3.3.3 *c*, le moment dipolaire des électrons est zéro, également grâce à la symétrie de leur répartition ; par conséquent, dans le système $\langle Oxyz \rangle$ de la figure 3.3.3 *c* [2] :

$$\boldsymbol{p}^{\text{él}}_{A^+B^-} = -8e\boldsymbol{r}_0 \tag{3.3.4}$$

Pour calculer le moment dipolaire des électrons de valence dans un cas général, nous exploitons l'idée de Pauling [13], selon laquelle la fonction d'onde de notre système peut s'exprimer approximativement comme une « résonance » (superposition) des deux états extrêmes :

$$\psi_{AB} = c_1\psi_{A:B} + c_2\psi_{A^+B^-} \tag{3.3.5}$$

le paramètre

$$f_i \equiv \frac{|c_2|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2} \tag{3.3.6}$$

étant appelé ionicité de la liaison AB [9, 15, 16]. Avec la fonction d'onde (3.3.5), nous pouvons calculer

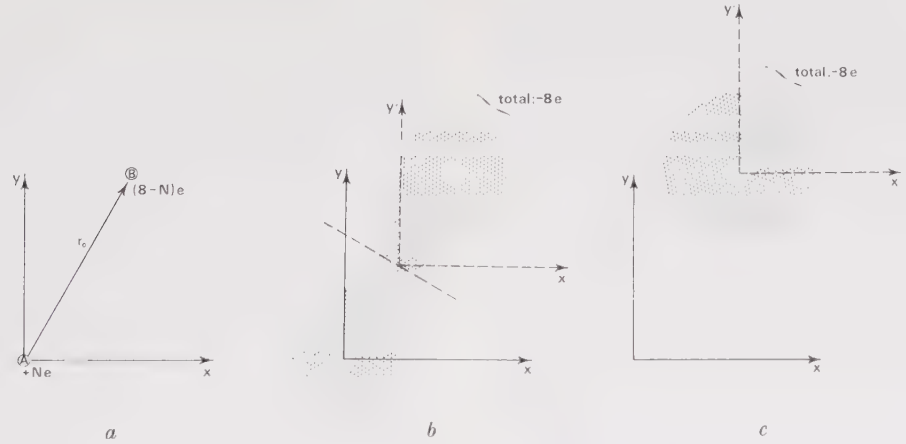


FIG. 3.3.3. — *Moment dipolaire d'une molécule AB : Moment dipolaire des cœurs et moment dipolaire des électrons dans deux cas extrêmes-covalent et ionique. Le calcul des moments des électrons est particulièrement simple dans le système de coordonnées* $\langle O'x'y'z' \rangle$.

[1] Pour que (3.3.2) soit valable, il n'est nullement nécessaire que les cœurs A, B soient ponctuels comme sur la figure 3.3.3 *a*. Les orbitales électroniques peuvent être très étendues dans l'espace, mais doivent posséder une symétrie par rapport au noyau.

[2] Ce raisonnement nous permet d'affirmer que (3.3.4) est valable non seulement pour une répartition sphérique de la charge de valence, mais pour toute répartition ayant le noyau B pour centre d'inversion.

la contribution électronique au moment dipolaire de la molécule A, B comme la valeur moyenne de l'observable $-e\boldsymbol{r}$:

$$\boldsymbol{p}_{AB}^{\text{él}} = \frac{\int \psi_{AB}^{*}(-e\boldsymbol{r})\psi_{AB}d^3\boldsymbol{r}}{\int \psi_{AB}^{*}\psi_{AB}d^3\boldsymbol{r}} \qquad (3.3.7)$$

Nous trouvons facilement que :

$$\text{le dénominateur} = |c_1|^2 + |c_2|^2 + 2\text{Re}\left\{c_1^{*}c_2\int \psi_{A:B}^{*}\psi_{A^+B^-}d^3\boldsymbol{r}\right\} \qquad (3.3.8)$$

$$\begin{aligned}\text{le numérateur} &= |c_1|^2\int \psi_{A:B}^{*}(-e\boldsymbol{r})\psi_{A:B}d^3\boldsymbol{r} \\ &+ |c_2|^2\int \psi_{A^+B^-}^{*}(-e\boldsymbol{r})\psi_{A^+B^-}d^3\boldsymbol{r} \\ &+ 2\text{Re}\left\{c_1^{*}c_2\int \psi_{A:B}^{*}(-e\boldsymbol{r})\psi_{A^+B^-}d^3\boldsymbol{r}\right\} \qquad (3.3.9)\end{aligned}$$

et il est clair que l'on ne peut calculer facilement les intégrales « mixtes » dans (3.3.8) et (3.3.9). Nous choisissons, par conséquent, l'approximation, qui consiste à les négliger et nous obtenons l'ordre zéro d'approximation avec :

$$\int \psi_{A:B}^{*}\psi_{A^+B^-}d^3\boldsymbol{r} = 0 \qquad (3.3.10)$$

$$\int \psi_{A:B}^{*}(-e\boldsymbol{r})\psi_{A^+B^-}d^3\boldsymbol{r} = 0 \qquad (3.3.11)$$

Comme les deux premières intégrales (3.3.9) signifient les moyennes de $\boldsymbol{p}^{\text{él}}$ dans les états purement covalent et ionique (3.3.4), (3.3.3), ajoutant encore le moment des cœurs (3.3.2) nous trouvons pour le moment dipolaire d'une molécule A^NB^{8-N} dans le cas général :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{p}_{AB} = \boldsymbol{p}^{\text{core}} + \boldsymbol{p}_{AB}^{\text{él}} &= (8-N)e\boldsymbol{r}_0 + (1-f_i)(-4e\boldsymbol{r}_0) + f_i(-8e\boldsymbol{r}_0) \\ &= (4-4f_i-N)e\boldsymbol{r}_0 \qquad (3.3.12)\end{aligned}$$

L'expression (3.3.12) est indépendante du système des coordonnées, car le système est redevenu électriquement neutre.

Avec l'hypothèse (3.3.1), nous obtenons :

$$q = [N + 4(f_i - 1)]e \qquad (3.3.13)$$

et c'est (3.3.13) qui est représenté sur la figure 3.3.2 par les lignes droites, qui correspondent aux N = 4, 3, 2, 1.

Nous considérons la figure 3.3.2 comme un argument en faveur de l'analogie, énoncée au début de ce chapitre, entre le cristal AB et la molécule AB. Cette analogie nous permet notamment de considérer la charge ionique statique (le paramètre q) comme le moment dipolaire de la liaison.

Notons en conclusion que nous avons obtenu la régularité figure 3.3.2 en utilisant l'échelle d'ionicité de Pauling (1939) [14, 9]. Si on utilise l'échelle de Phillips [9], toute corrélation suggérée par (3.3.13) disparaît.

3.4. Charge portée par les ions

En écrivant la condition d'équilibre (1.4.34), nous avons exprimé l'énergie électrostatique du cristal comme :

$$-\alpha_M \frac{Ze^2}{r_0}$$

sans avoir pu cependant préciser, quelle charge Ze il faut utiliser, si le cristal n'est pas ionique. La charge ionique statique q exprime plutôt le moment dipolaire de la liaison, comme nous venons de le trouver, quelle charge réside donc sur les ions d'un cristal A^NB^{8-N} ?

Cette dernière notion est, en général, aussi ambiguë que la question d'identité des électrons de valence. Précisons que, dans ce chapitre (mais nulle part ailleurs), nous considérons la charge emmagasinée dans la zone de Wigner-Seitz (voir (A5.6), (A5.8)) de l'ion correspondant comme la *charge résidant sur l'ion*. Cette définition correspond à une notion intuitive, nous verrons cependant qu'elle présente certaines difficultés.

Pour calculer la charge selon cette définition, il suffit d'accomplir numériquement l'intégration :

$$\int_{\text{zone W.-S.}} \rho(\boldsymbol{r})d^3\boldsymbol{r} \qquad (3.4.1)$$

où

$$\rho(\boldsymbol{r}) \equiv -e \sum_{\substack{n\boldsymbol{k} \\ E_n(\boldsymbol{k}) \leq E_F}} |\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (3.4.2)$$

est la densité de charge de valence ; les renseignements sur $\psi_{n\boldsymbol{k}}$ et $E_n(\boldsymbol{k})$ sont à chercher dans les calculs de la structure des bandes.

Pour la plupart des composés étudiés dans le présent travail, la structure de bandes (pseudopotentiels) a été établie par Cohen *et al.* [22, 24] et le calcul de (3.4.2) a été fait par Walter, Cohen [25, 26] et Vinsome, Richardson [27]. Ces derniers auteurs ont exprimé les densités $\rho(\boldsymbol{r})$ en séries de Fourier (voir appendice 3), ce qui nous permet de reconstruire assez facilement $\rho(\boldsymbol{r})$ — à partir de 9 coefficients réels pour chaque composé — et d'accomplir l'intégration (3.4.1).

Nos résultats sont résumés dans le tableau 3.4.1. Pour l'intégration numérique, nous avons utilisé la méthode de Gauss dans 8^3, 16^3, 24^3 et 32^3 points et pour estimer la précision, nous avons fait indépendamment l'intégration « autour de A » et « autour de B ». En ajoutant au résultat d'intégration la charge des cœurs, on obtient deux résultats pour la même quantité Q (à l'exception du signe, la charge portée par A est égale à celle portée par B) et c'est leur moyenne qui figure dans le tableau 3.4.1. L'écart des deux résultats y est présenté comme erreur ; il est toutefois probable que l'erreur soit encore plus grande, car nous n'avons pas pu estimer la perte de précision due au développement de $\rho(\boldsymbol{r})$ en série de Fourier.

Nous avons porté sur la figure 3.4.1 la charge des électrons de valence Q_1 en fonction de l'ionicité f_i (Pauling), pour voir dans quelle mesure il est possible d'interpoler entre les deux valeurs extrêmes : $Q_1 = -4e$ pour le cristal purement covalent et $Q_1 = 0$ pour le

TABLEAU 3.4.1

Charge dans une zone de Wigner-Seitz du cristal AB.

Composé	Q_1 Électrons de valence seuls (en unité de charge $\mid e \mid$ sur le site A)	Q Électrons de valence et cœurs (en unité de charge $\mid e \mid$ sur le site A)
C, Si, Ge, Sn	$-4{,}00 \pm 0{,}03$	$+0{,}00 \pm 0{,}03$
GaP	$-2{,}65 \pm 0{,}07$	$+0{,}35 \pm 0{,}07$
GaAs	$-3{,}102 \pm 0{,}02$	$-0{,}102 \pm 0{,}02$
AlSb	$-3{,}123 \pm 0{,}01$	$-0{,}123 \pm 0{,}01$
InP	$-2{,}924 \pm 0{,}01$	$+0{,}076 \pm 0{,}01$
GaSb	$-2{,}908 \pm 0{,}01$	$+0{,}092 \pm 0{,}01$
InAs	$-2{,}794 \pm 0{,}01$	$+0{,}206 \pm 0{,}01$
InSb	$-2{,}790 \pm 0{,}02$	$+0{,}210 \pm 0{,}02$
ZnS	$-1{,}664 \pm 0{,}01$	$+0{,}336 \pm 0{,}01$
ZnSe	$-1{,}704 \pm 0{,}01$	$+0{,}296 \pm 0{,}01$
ZnTe	$-2{,}220 \pm 0{,}03$	$-0{,}220 \pm 0{,}03$
CdTe	$-1{,}711 \pm 0{,}02$	$+0{,}289 \pm 0{,}02$

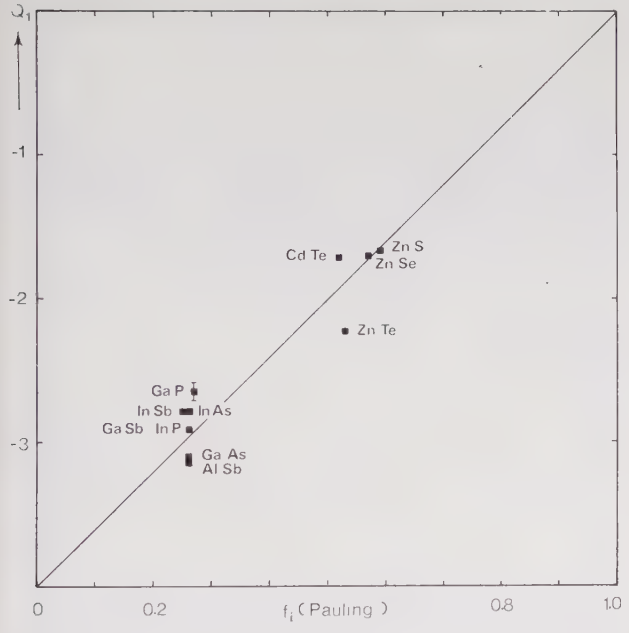


FIG. 3.4.1. — *Charge électronique emmagasinée dans une zone de Wigner-Seitz (en unité de charge $\mid e \mid$).*

cristal ionique. Nous constatons pour ZnTe un grand écart entre la valeur de Q_1 calculée par intégration et celle estimée par interpolation — écart d'autant plus grand que la charge Q portée par Zn (voir tableau 3.4.1) est négative. L'examen de la courbe $\rho(\boldsymbol{r})$ pour ZnTe (voir appendice 3) nous montre l'origine de ce comportement : le cœur de Te est beaucoup plus grand que celui de Zn, les électrons de valence « appartenant à Te » sont donc étendus jusqu'à ce qu'ils entrent dans la zone de W.-S. autour du Zn. Ainsi, l'intégration (3.4.1) attribue à Zn une partie des électrons de Te — ce qui montre toute la faiblesse de la définition de Q, utilisée dans ce chapitre.

Résumons que la charge Q enfermée dans la zone de W.-S. est du même ordre de grandeur que notre charge ionique statique q, si l'on considère l'ensemble des composés III-V ou II-VI. Il est toutefois impossible d'écrire, même très approximativement, $Q = q$ (pour chaque composé individuel), à cause des variations de Q avec les tailles des cœurs. Nous ne croyons pas qu'il soit fructueux de pousser plus loin le développement de la notion de la charge enfermée dans la zone de W.-S. Nous essaierons cependant d'aborder, sous un autre angle, la notion de la « charge portée par l'ion » dans le chapitre suivant.

3.5. La charge dynamique et l'ionicité de Phillips

Revenons au chapitre 3.3. L'inaptitude de l'échelle de Phillips à décrire les variations de q avec l'ionicité est, à première vue, étonnante, car cette échelle est satisfaisante dans de nombreuses applications, la transition de phase structure ZnS/structure NaCl étant un des exemples les plus brillants. L'examen des conceptions de Phillips et Van Vechten [9, 19, 20] nous révèle cependant que nos charges $+q$, $-q$, représentées comme charges ponctuelles, font toujours disparaître la contribution symétrique au potentiel cristallin, dont le transformé Fourier devient :

$$V_s(\mathbf{G}) = 0 \quad ; \quad V_a(\mathbf{G}) \neq 0 \qquad (3.5.1)$$

Par conséquent, dans l'échelle de Phillips, nos cristaux seront classés comme *parfaitement ioniques* :

$$f_i \equiv \frac{C^2}{E_h^2 + C^2} \equiv \frac{\mid V_a \mid^2}{\mid V_s \mid^2 + \mid V_a \mid^2} = 1 \qquad (3.5.2)$$

quelle que soit la valeur de q — par contre dans notre conception, c'est précisément la valeur de q, qui reflète le degré d'ionicité de la liaison.

Quel est donc le potentiel cristallin $V(\mathbf{G})$, une fois que nos calculs ont caractérisé la distribution de charge par le paramètre q ? Dans les cas purement ionique et purement covalent, la valeur de q peut être considérée sans difficultés comme la « *charge résidant sur l'atome A* » dans le sens du chapitre 3.4, c'est-à-dire comme la charge du cœur plus la charge de « *ses* » électrons — si on entend que les électrons sont considérés dans le cas purement covalent comme appartenant moitié à A, moitié à B [1].

Mais, même dans le cas de répartition parfaitement symétrique, le formalisme de Phillips ne nous livre pas $f_i = 0$, car les cœurs A^{+N}, B^{8-N} contribuent au potentiel antisymétrique. Pour obtenir l'ionicité correcte, dans le cas purement covalent, il faudrait négliger complètement la présence des noyaux et ne considérer que des électrons. Dans le cas purement ionique, il faut tenir compte et des électrons et des noyaux, pour obtenir l'ionicité correcte $f_i = 1$.

L'interpolation la plus simple entre ces deux cas extrêmes consiste à considérer seulement la *fraction* :

$$V(\mathbf{G}) f_i \qquad (3.5.3)$$

[1] Pour les potentiels V_s, V_a, qui, seuls, ont une importance pour la suite, « l'appartenance » des électrons n'a aucune importance, seul compte le fait que la répartition est symétrique.

du potentiel des cœurs Ne, (8-N)e et à tenir compte par contre *entièrement* du potentiel des électrons. On peut aussi considérer (3.5.3) comme une façon, certes, peu habituelle, de faire entrer en jeu l'effet d'écran des électrons de valence.

Appelons $+ Q_1$ la « *charge électronique (des électrons de valence) résidant sur le cœur A* ». Après l'échec de la définition du chapitre 3.4, nous donnons à cette dernière notion une autre signification *ad hoc*, bien précise : Q_1 représente la charge ponctuelle qui est, conjointement avec la contribution (3.5.3) pour les cœurs, la meilleure approximation aux potentiels $V_s(111)$, $V_a(111)$ et $V_s(220)$ de la distribution réelle de la charge dans le cristal ; la motivation d'un tel choix devient claire postérieurement (dans l'équation (3.5.6)). En d'autres termes, Q_1 est telle que le potentiel cristallin réel soit reproduit, dans la mesure du possible, par les charges ponctuelles :

$$Z_1 \equiv Nef_i + Q_1 \qquad (3.5.4\,a)$$
$$Z_2 \equiv (8 - N)ef_i + (-8e - Q_1) \qquad (3.5.4\,b)$$

situées sur les sites A, B.

Ni Q_1, ni Z_1 ou Z_2 ne correspondent à l'image du cristal, que nous avons gardée depuis le chapitre premier jusqu'au chapitre 3.4 (chap. précédent). Dans cette conception-là, si nous avions disposé de la quantité Q_1 définie ci-dessus, nous aurions caractérisé le cristal par les charges ponctuelles :

$$+ Q \equiv Ne + Q_1 \qquad (3.5.5\,a)$$
$$- Q \equiv (8 - N)e + (-8e - Q_1) \qquad (3.5.5\,b)$$

en faisant semblant de le traiter comme un cristal ionique, du moins dans le formalisme. Par conséquent, les questions que nous avons pris l'habitude de formuler dans les chapitres 1.1-3.4 dans les termes d'une charge quelconque $\pm Q$, doivent être maintenant reformulées, à l'aide de (3.5.5) et (3.5.4), dans les termes des Z_1, Z_2. Alors on peut se servir des ionicités de Phillips et, si on le désire, les réponses peuvent être retraduites dans le langage des $\pm Q$.

Posons-nous donc la question, quelle est l'ionicité (Phillips) du cristal, lorsque $\pm Q$ est donné, ou inversement, quelle est Q pour un cristal d'ionicité f_i ?

Phillips définit l'ionicité par l'expression (3.5.2) où les contributions ionique C et covalente E_h se rapportent au « *gap moyen* » [9, 19, 20]. Faute de pouvoir préciser cette dernière notion, Phillips suggère pour C et E_h la formule pseudo-empirique suivante [21] :

$$E_h = 2V_s(220) + 2[V_s(111)]^2/\Delta T \qquad (3.5.6\,a)$$
$$C = 4V_s(111)V_a(111)/\Delta T \qquad (3.5.6\,b)$$

avec :

$$\Delta T = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \qquad (3.5.6\,c)$$

Compte tenu de (3.5.6), la définition (3.5.2) peut se récrire :

$$\pm\sqrt{\frac{1-f_i}{f_i}} = \frac{V_s(220)/\Delta T}{2V_s(111)V_a(111)} + \frac{V_s(111)}{2V_a(111)} \qquad (3.5.7)$$

et il ne reste qu'à calculer les composantes :

$$V_s(\mathbf{G}) = \frac{1}{2}(V_1(\mathbf{G}) + V_2(\mathbf{G})) \qquad (3.5.8\,a)$$

$$V_a(\mathbf{G}) = \frac{1}{2}(V_1(\mathbf{G}) - V_2(\mathbf{G})) \qquad (3.5.8\,b)$$

du potentiel, où

$$V_i(\mathbf{G}) = \frac{2}{v_a}\int_{v_a} V_i(\boldsymbol{r})e^{-i\mathbf{G}\boldsymbol{r}}d^3\boldsymbol{r} \quad , \quad i = 1, 2 \qquad (3.5.8\,c)$$

est le facteur de forme. Le potentiel d'un ion seul (« ion nu »), qui porte une charge Ze quelconque, est :

$$V(\boldsymbol{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \qquad (3.5.9\,a)$$

$$V(\mathbf{G}) = -\frac{8\pi Ze^2}{v_a|\mathbf{G}|^2} = -\frac{32\pi Ze^2}{a^3|\mathbf{G}|^2} \qquad (3.5.9\,b)$$

(dans la structure de la blende), donc :

$$V(111) = -\frac{8Ze^2}{3\pi a} \qquad (3.5.10\,a)$$

$$V(220) = -\frac{Ze^2}{\pi a} \qquad (3.5.10\,b)$$

En remplaçant Z successivement par Z_1 et Z_2 (3.5.4) et en le traduisant ensuite en $\pm Q$ à l'aide de (3.5.5), on calcule facilement les $V_s(\mathbf{G})$, $V_a(\mathbf{G})$ (3.5.8), ce qui permet d'écrire (3.5.7) sous la forme :

$$\pm\sqrt{\frac{1-f_i}{f_i}} = \frac{2f_i - 2 - 9\pi^3\hbar^2/(64mae^2)}{Q + (4 - N)e(1 - f_i)} \qquad (3.5.11\,a)$$

ou bien

$$\frac{Q}{e} = (N-4)(1-f_i) \mp \sqrt{\frac{f_i}{1-f_i}}\left[2(1-f_i) + \frac{9\pi^3\hbar^2}{64mae^2}\right]$$
$$= (N-4)(1-f_i) \mp 2\sqrt{\frac{f_i}{1-f_i}}\left[1 - f_i + \frac{1{,}15364}{a}\right] \qquad (3.5.11\,b)$$

avec $[a] = $ Å. L'essai numérique nous révèle que, d'une part, seul le signe + dans (3.5.11 b) a une signification physique et que, d'autre part, on peut négliger les variations avec a, paramètre de réseau [1].

Sur la figure 3.5.1, nous avons tracé (3.5.11 b), calculé avec $a = \text{const} = 5{,}65$ Å (la valeur pour Ge). Parmi toutes les charges dont nous disposons dans nos modèles, nous trouvons que c'est la charge effective q^*, qui est la plus approchante de la valeur calculée de Q. Ainsi, sans être trop rigoureux, on peut regarder l'équation (3.5.11 b) comme une relation qui doit être satisfaite par $|q^*|$.

Il est intéressant de regarder quelle image du cristal fournit les charges Z_1, Z_2 (3.5.4). En écrivant (3.5.11) en termes de Z_1, Z_2, nous trouvons :

$$Z_1/e = 4(f_i - 1) \mp \sqrt{\frac{f_i}{1-f_i}}\left[2(1-f_i) + \frac{9\pi^3\hbar^2}{64mae^2}\right]$$
$$Z_2/e = \quad " \quad \pm \quad "$$

[1] Pour tous les composés étudiés dans ce travail, nous avons calculé Q selon (3.5.11 b) et comparé avec les Q calculés selon la même formule, mais en prenant a constant (avec la valeur de Ge). La différence est inférieure à 5 % pour InSb et CdTe de l'ordre ≈ 10 %.

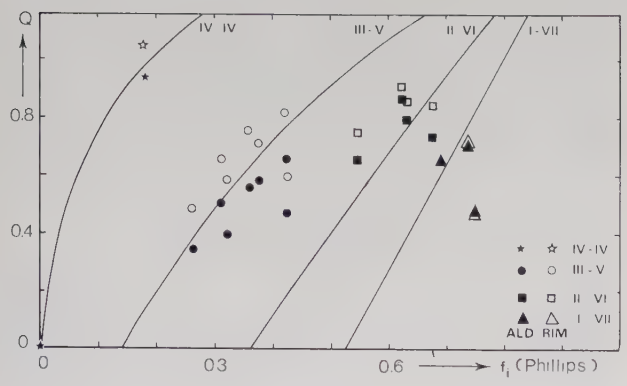


FIG. 3.5.1. — *La relation* (3.5.11), *décrivant les variations de la quantité Q (éq.* (3.5.5).) *avec l'ionicité de Phillips, est approximativement satisfaite par la charge effective de Szigeti* q^*.

Donc :

$$Z_{1,2}/e = 4(f_i - 1) \pm 2\sqrt{\frac{f_i}{1-f_i}}\left[1 - f_i + \frac{1{,}15364}{a}\right] \tag{3.5.12}$$

avec $[a] = \text{Å}$, ce qui est bien plus symétrique que (3.5.11). Sur la figure 3.5.2, nous avons tracé les valeurs de Z_1, Z_2 avec $a = \text{const} = 5{,}65$ Å. Les charges $Z_{1,2}$ sont supérieures en valeur absolue à toutes les charges de nos calculs, car le champ créé par les cœurs est partiellement ou complètement éliminé. Pour $f_i \to 1$, selon (3.5.4), (3.5.5), $Z_1 \to -Z_2 = Q$.

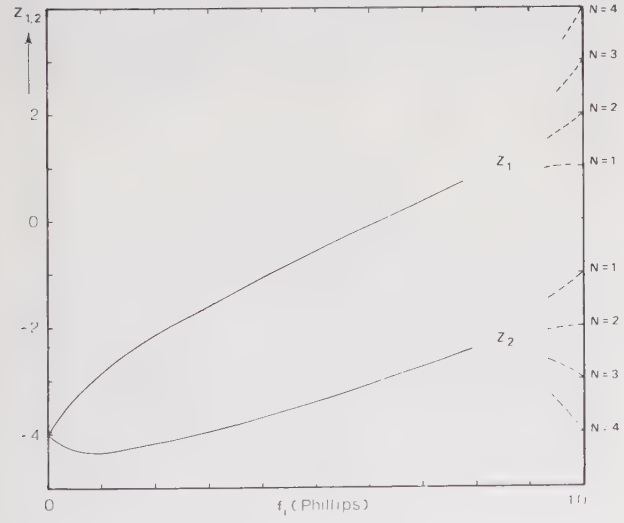


FIG. 3.5.2. — *Représentation graphique de la relation* (3.5.12) *entre les quantités* Z_1, Z_2 *(éq.* (3.5.4).) *et l'ionicité de Phillips.*

3.6. Échelles d'ionicité

Les chapitres précédents nous ont montré l'utilité des deux échelles d'ionicité utilisées couramment à présent, et celle de Pauling et celle de Phillips, selon le cas. En effet, ces dernières années ont été animées par une controverse sur les mérites des deux échelles [28-30]. La conclusion a été que la différence entre les deux n'est pas si grande ; elle a surtout révélé que l'ionicité de Pauling, si elle est appliquée aux cristaux, doit être utilisée sous sa forme parue dans l'édition de 1939 [29, 9] (1).

L'idée directrice de la définition de Phillips est claire : on part du potentiel cristallin et dans la définition de f_i, on considère l'effet de la différence des atomes A, B (différence de taille et différence de valence) sur l'*énergie* et sur la *composition de l'énergie* du gap. Ensuite, pour la détermination numérique de f_i, on tire les renseignements de la constante diélectrique, qui est reliée directement au gap à l'aide d'un simple modèle.

La situation est plus complexe dans le cas de f_i (Pauling). Pauling a été le premier à introduire l'idée de la « résonance » :

$$\psi_{AB} = c_1\psi_{A:B} + c_2\psi_{A^+B^-} \tag{3.6.1}$$

mais la relation entre cette notion de départ et entre la façon dont il détermine f_i numériquement est loin d'être directe. L'ionicité est calculée chez Pauling [13] à partir de la formule

$$f_i = 1 - \exp(-X_{AB}/4) \tag{3.6.2}$$

où X_{AB} est la différence des électronégativités, définie par la relation

$$\Delta_{AB} = 23X_{AB}^2 \tag{3.6.3}$$

dans laquelle Δ_{AB} est l'énergie « extra-ionique » ou « énergie additionnelle de la résonance », qui est déterminée à partir de la relation

$$\Delta_{AB} = D(AB) - \frac{1}{2}[D(AA) + D(BB)] \tag{3.6.4}$$

où D(AB) est l'énergie de la liaison A — B. Faute de pouvoir préciser le lien exact (dans le cadre d'un modèle quelconque) entre f_i (3.6.2) et les paramètres c_1, c_2 de (3.6.1), Pauling n'utilise nulle part dans son livre la définition

$$f_i = \frac{|c_2|^2}{|c_1|^2 + |c_2|^2} \tag{3.6.5}$$

Celle-ci n'a été introduite qu'ultérieurement, par ses élèves.

Le succès de notre relation entre q et f_i (Pauling) (chap. 3.3) nous redonne la confiance dans l'idée que l'ionicité calculée par (3.6.2) à partir des données thermochimiques pourrait exprimer aussi la quantité (3.6.5), définie à partir de la répartition (3.6.1) de la charge, bien que (3.6.1) elle-même soit une approximation grossière de ψ_{AB}. Il nous semble, cependant, plus logique de remplacer (3.6.1) par

$$\rho_{AB}(\boldsymbol{r}) = |c_1|^2\rho_{A:B}(\boldsymbol{r}) + |c_2|^2\rho_{A^+B^-}(\boldsymbol{r}) \tag{3.6.6}$$

(1) La première édition [14] de Pauling de 1939 étant difficilement disponible, l'échelle f_i de 1939 est reproduite aussi dans [9].

En termes des fonctions d'onde, (3.6.6) veut dire que ψ_{AB} est un état mixte :

$$\psi_{AB} = \left\{ \begin{matrix} w_1 & w_2 \\ \psi_{A:B} & \psi_{A^+B^-} \end{matrix} \right\} \qquad (3.6.7)$$

avec les probabilités $w_1 = |c_1|^2$, $w_2 = |c_2|^2$; c'est donc la superposition des densités de charge qui devrait être choisie comme point de départ. Ceci explique pourquoi nous avons pu négliger les intégrales (3.3.10), (3.3.11), qui ne sont certainement pas négligeables — désormais leur « omission » dans les calculs deviendrait obligatoire, car ils n'apparaîtraient plus dans les calculs des valeurs moyennes à partir de (3.6.7). Ainsi, la définition (3.6.5) serait allégée d'une contradiction, qui préoccupait plusieurs auteurs [31] : il y manquait le terme :

$$2\mathrm{Re}\left\{ c_1^* c_2 \int \psi^*_{A:B} \psi_{A^+B^-} d^3r \right\} \qquad (3.6.8)$$

dans le dénominateur, lorsqu'on utilisait la forme (3.6.1).

Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure, ayant utilisé les deux échelles dans les chapitres précédents, qu'il s'agit, dans les deux cas, d'échelles valables, mais différentes. Toute échelle d'ionicité reflète, d'une manière ou d'une autre, la répartition de la charge électronique dans le cristal, car c'est cette dernière qui distingue un cristal ionique d'un cristal covalent [1].

Il est montré dans l'appendice 3 qu'il faut ≈ 9 nombres réels pour décrire entièrement la répartition de charge $\rho(\boldsymbol{r})$. L'ionicité, en caractérisant $\rho(\boldsymbol{r})$ par un seul indice, efface donc 8 unités d'information et n'en conserve qu'une. Si nous avons trouvé une corrélation entre la charge ionique q et l'ionicité f_i (Pauling), ceci est dû au fait, que les deux quantités suppriment les mêmes informations sur $\rho(\boldsymbol{r})$. Suivant le choix de l'information supprimée, on peut avoir l'une ou l'autre échelle, par conséquent il serait pensable que l'on puisse définir encore 7 autres échelles, indépendantes de celles de Pauling et de Phillips.

TABLEAU 3.6.1
Différentes échelles d'ionicité (selon les réf. [13, 14, 16, 20]*).*

Composé	Pauling 1960	Pauling 1939	Coulson	Phillips
C	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	0,0	0,0	0,0	0,0
Ge	0,0	0,0	0,0	0,0
Sn	0,0	0,0	0,0	0,0
SiC	0,11	0,11	0,06	0,177
AlSb	0,04	0,26	0,36	0,426
GaP	0,06	0,27	0,37	0,374
GaAs	0,04	0,26	0,37	0,310
GaSb	0,02	0,26	0,36	0,261
InP	0,04	0,26	0,37	0,421
InAs	0,02	0,26	0,37	0,357
InSb	0,01	0,25	0,37	0,321
ZnS	0,18	0,59	0,61	0,623
ZnSe	0,15	0,57	0,64	0,630
ZnTe	0,06	0,53	0,66	0,546
CdTe	0,04	0,52	0,61	0,675
CuI	0,09	0,78	0,84	0,692
CuBr	0,18	0,80	0,85	0,735
CuCl	0,26	0,82	0,85	0,746

CHAPITRE 4

CONCLUSION

4.1. Développement récent

Dans le présent mémoire, nous avons tenu compte de travaux qui ont paru avant l'été 1972. Jusqu'à cette date, nous avons constamment complété nos bibliographies, en cherchant à tenir nos tableaux récapitulatifs à jour. Ces derniers mois ont vu paraître quelques résultats nouveaux, que nous n'avons pas pu exploiter et que nous notons simplement.

Les courbes de dispersion de phonons ont été mesurées par la diffusion de neutrons pour CuBr [1], ZnTe [2] et GaSb [3], ce qui a permis d'établir des modèles pour la dynamique de réseau de ces composés : modèle des ions rigides pour CuBr [1] et « shell model » pour ZnTe et GaSb [2, 3]. La dynamique de réseau de ZnTe et CdTe a été aussi traitée (en ne tenant pas compte de mesures neutroniques) dans le modèle des ions rigides [4].

L'effet Raman mesuré sur CuCl avec des orientations différentes du cristal et avec faisceau polarisé [5, 6] a produit des spectres, dont certains ressemblent à ceux de Kaminow-Turner [7]. Néanmoins, la symétrie attribuée aux pics n'est pas la même et il semble que la variante appelée CuCl(c) dans notre travail (voir le chap. 2.1) correspond le mieux à la réalité. Dans ce contexte, le choix de la constante diélectrique $\varepsilon^\infty = 2{,}2^2$ serait préférable [5] au choix $\varepsilon^\infty = 1{,}9^2$, que nous avons fait dans le tableau 2.1. Toutefois, la question du mode Γ_{TO} dans CuCl n'est pas encore définitivement close [6].

4.2. Conclusion

Nous avons établi des modèles (modèle Karo-Hardy simplifié en « approximation des liaisons déformables » et modèle des ions rigides) qui nous ont permis de mener à bien l'étude de la dynamique de réseaux de plusieurs composés minéraux partiellement ioniques présentant la structure de la blende. Nous avons développé pour cela une méthode d'ajustement de paramètres qui nous a permis d'obtenir des ensembles de 15 paramètres présentant une signification physique acceptable. En plus du calcul des courbes de dispersion et des densités spectrales de phonons, nous avons étudié les dépendances entre les paramètres ajustés.

Nous avons transformé les paramètres à court rayon d'action en paramètres de forces de valence (VFF) et nous sommes arrivés à la conclusion que les forces centrales sont dominantes dans les interactions entre premiers voisins pour les composés I-VII et que les forces non centrales sont dominantes pour les composés IV-IV et III-V ; les composés II-VI présentant un cas intermédiaire.

Ces mêmes forces entre premiers voisins ont pu être

[1] Il s'agit, certes, d'un des critères possibles.

représentées en termes de forces d'étirement et de fléchissement de la liaison. Nous avons montré alors que les forces de fléchissement disparaissent pour l'ionicité critique à laquelle la transition de phase de la structure blende vers la structure chlorure de sodium se produit.

La charge ionique statique varie avec l'ionicité ; nous avons interprété ces variations et nous en avons déduit que cette charge qui n'est qu'un paramètre formel du modèle pour les cristaux covalents ou semi-ioniques doit, de ce fait, être attribuée au moment dipolaire de la liaison et non pas à la charge électrique effectivement portée par l'ion.

Nous avons utilisé les échelles d'ionicité de Phillips et de Pauling et nous avons été conduits à discuter la signification physique de cette dernière. Nous avons suggéré une modification de la notion de résonance introduite par Pauling : en considérant un état mixte et non pas la superposition de 2 fonctions d'onde, il est possible d'éviter certaines contradictions internes de la théorie sans affecter les valeurs numériques de l'échelle de Pauling.

Notre objectif n'a pas été uniquement d'établir des modèles de dynamique de réseau pouvant servir à diverses applications, mais de montrer, jusqu'où la dynamique de réseau peut être utilisée pour interpréter les interactions entre les atomes dans un cristal. Les conclusions énumérées ci-dessus ne sont qu'une première étape et nous croyons que des efforts futurs méritent d'être orientés en ce sens. Une utilisation complète du modèle de Karo et Hardy, sans les simplifications que nous avons apportées dans le présent travail, pourrait devenir une nouvelle source de stimulation.

*
* *

RÉFÉRENCES

CHAPITRE PREMIER

[1] Nusimovici (M.). — *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1968 ; *Ann. Phys.* (Paris), 1969, *4*, 97.

[2] Nusimovici (M.), Balkanski (M.), Birman (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1970, *B 1*, 595.

[3] Hippel (A. von). — *Zeit. Phys.*, 1952, *133*, 158.

[4] Birman (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1958, *111*, 1510.

[5] Mashkevitch (V. S.), Tolpygo (K. B.). — *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, 1957, *32*, 520.

[6] Korol (E. N.), Tolpygo (K. B.). — *Fiz. Tverd. Tela*, 1963, *5*, 2193.

[7] Korol (E. N.), Tolpygo (K. B.). — *Izv. Ak. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1964, *28*, 942.

[8] Dick (B. G.), Overhauser (A. W.). — *Phys. Rev.*, 1958, *112*, 90.

[9] Woods (A. D. B.), Cochran (W.), Brockhouse (B. N.). — *Phys. Rev.*, 1960, *119*, 980.

[10] Schröder (U.). — *Solid State Comm.*, 1966, *4*, 347.

[11] Nüsslein (V.), Schröder (U.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1967, *21*, 309.

[12] Hardy (J. R.). — *Phil. Mag.*, 1962, *7*, 315.

[13] Karo (A. M.), Hardy (J. R.). — *Phys. Rev.*, 1963, *129*, 2024.

[14] Smart (C.), Wilkinson (G. R.), Karo (A. M.), Hardy (J. R.). — *Lattice Dynamics* (ed. by R. F. Wallis), p. 387. Pergamon Press, Oxford, 1965.

[15] Karo (A. M.), Hardy (J. R.). — *Phys. Rev.*, 1966, *141*, 696.

[16] Karo (A. M.), Hardy (J. R.). — *Phys. Rev.*, 1969, *181*, 1272.

[17] Maradudin (A. A.), Montroll (E. W.), Weiss (G. H.), Ipatova (I. P.). — Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, *Second edition*, Solid State Physics (ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull). Suppl. 3, Academic Press, New York, London, 1971.

[18] En exposant les traits fondamentaux du modèle Karo-Hardy, nous suivons plutôt la référence [17], chap. VI.4, que la référence [12].

[19] Réf. [17], chap. II.1.*a*.

[20] Iyengar (P. K.). — Theory of Condensed Matter (Proc. Int. Course at Trieste, Dec. 1967), IAEA, Vienna 1968, p. 665.

[21] Lehman (G. W.), Wolfram (T.), Wames (R. E. de). — *Phys. Rev.*, 1962, *128*, 1593.

[22] Wilson (E. B.), Decius (J. C.), Cross (P. C.). — *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

[23] Musgrave (M. J. P.), Pople (J. A.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, *A 268*, 474.

[24] McMurry (H. L.), Solbrig (A. W., Jr.), Boyter (J. K.), Noble (C.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, *28*, 2359.

[25] Singh (B. D.), Dayal (B.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1970, *38*, 141.

[26] Tubino (R.), Piseri (L.), Zerbi (G.). — *J. Chem. Phys*, 1972, *56*, 1022.

[27] Nusimovici (M. A.), Birman (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1967, *156*, 925.

[28] Feldkamp (L. A.). — *Thesis*, University of Michigan, 1969 (non publié).

[29] Kunc (K.), Balkanski (M.), Nusimovici (M.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1970, *41*, 491.

[30] Kunc (K.), Balkanski (M.), Nusimovici (M.). — Proc. 10th, Int. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge, Mass. 1970 (Ed. by S. P. Keller *et al.*), p. 119.

[31] Martin (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1970, *B 1*, 4005.

[32] Feldkamp (L. A.), Steinman (D. K.), Vagelatos (N.), King (J. S.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, *32*, 1573.

[33] Kunc (K.), Balkanski (M.), Nusimovici (M.). — Dynamique de réseau de la structure blende. II. Laboratoire de Physique des Solides, Fac. Sci. Univ. Paris VI (publication interne), 1971.

[34] Réf. 17, p. 228.

[35] Born (M.), Bormann (E.). — *Ann. Phys.* (Leipzig), 1920, *62*, 218.

[36] Vetelino (J. F.), Mitra (S. S.). — *Phys. Rev.*, 1969, *178*, 1349.

[37] Vetelino (J. F.), Mitra (S. S.). — *Solid State Comm.*, 1969, *24*, 1809.

[38] Pandey (B. P.), Dayal (B.). — *Solid State Comm.*, 1972, *11*, 775.

[39] Bergsma (J.). — Report RCN-121, Petten, June 1970.

[40] Bergsma (J.). — *Phys. Letters*, 1970, *32 A*, 324.

[41] Feldkamp (L. A.), Venkataraman (G.), King (J. S.). — *Solid State Comm.*, 1969, *7*, 1571.

[42] Rajagopal (A. K.), Srinivasan (R.). — *Zeit. f. Phys.*, 1960, *8*, 471.

[43] Yarnell (J. L.), Warren (J. L.), Wenzel (R. G.), Dean (P. J.). — *Neutron Inelastic Scattering*, vol. 1, IAEA, Vienna, 1968, p. 301.

[44] Korol (E. N.). — *Fiz. Tverd. Tela*, 1970, *12*, 644.

[45] Cochran (W.), Fray (S. J.), Johnson (F. A.), Quarrington (J. E.), Williams (N.). — *J. Appl. Phys.*, 1961, Suppl., *32*, 2102.

[46] DOLLING (G.), WAUGH (J. L. T.). — *Lattice Dynamics* (R. F. Wallis, ed.), Proc. Int. Conf., Copenhagen, 1963, Pergamon Press, London, 1965, p. 19.
[47] WAUGH (J. L. T.), DOLLING (G.). — *Phys. Rev.*, 1963, *132*, 2410.
[48] CARABATOS (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1969, *B 268*, 1658.
[49] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PEPY (G.), KUNC (K.). — *Phys. Letters*, 1971, *36 A*, 376.
[50] KUNC (K.), BALKANSKI (M.), NUSIMOVICI (M.). — *Phonons* (M. Nusimovici ed.), Flammarion, Paris, 1971, p. 109.
[51] CARABATOS (C.), HENNION (B.), KUNC (K.), MOUSSA (F.), SCHWAB (C.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 770.
[52] BANERJEE (R.), VARSHNI (Y. P.). — *Can J. Phys.*, 1969, *47*, 451.
[53] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PREVOT (B.), CARABATOS (C.), SCHWAB (C.). — *Phys. Rev. Letters*, 1972, *28*, 964.
[54] TALWAR (D. N.), AGRAWAL (B. K.). — *Solid State Comm.*, 1972, *11*, 1691.
[55] VETELINO (J. F.), MITRA (S. S.). — *Solid State Comm.*, 1969, *7*, 1181.
[56] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.* 1971, B *3*, 1268.
[57] MERTEN (L.). — *Z. Naturforsch.*, 1958, *13 a*, 662 ; 1958, *13 a*, 1067.
[58] MERTEN (L.). — *Z. Naturforsch.*, 1962, *17 a*, 174 ; 1962, *17 a*, 216.
[59] KAPLAN (H.), SULLIVAN (J.). — *U. S. Gov. Res. Rep.*, Vol. 37, 1962, AD 274 955.
[60] KAPLAN (H.), SULLIVAN (J.). — *Phys. Rev.*, 1963, *130*, 120.
[61] MARTIN (R. M.). — *Solid State Comm.*, 1970, *8*, 799.
[62] KUCHER (T. I.), NECHIPORUK (V. V.). — *Fiz. Tverd. Tela*, 1966, *8*, 317.
[63] COCHRAN (W.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1959, *A 253*, 260.
[64] HERMAN (F.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1959, *8*, 405.
[65] WARREN (J. L.), YARNELL (J. L.), DOLLING (G.), COWLEY (R. A.). — *Phys. Rev.*, 1967, *158*, 805.
[66] VETELINO (J. F.), MITRA (S. S.), NAMJOSHI (K. V.). — *Phys. Rev.*, 1970, B *2*, 967.
[67] VETELINO (J. F.), MITRA (S. S.), NAMJOSHI (K. V.). — *Phonons* (M. Nusimovici, ed.), Proc. Int. Conf., Rennes, 1971, Flammarion, Paris, 1971, p. 64.
[68] FELDKAMP (L. A.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1972, *33*, 711.
[69] IRWIN (J. C.), LACOMBE (J.). — *Can. J. Phys.*, 1972, *50*, 2596.
[70] KRESS (W.). — *Phys. Stat. Sol.* (*b*), 1972, *49*, 235.
[71] CARABATOS (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1968, *B 267*, 1339.
[72] CARABATOS (C.). — *Thèse*, Université de Strasbourg, 1971 (non publié).
[73] BORN (M.), HUANG (K.). — Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, 1956.
[74] CADY (W. G.). — Piezoelectricity, *Dover Publications*, New York, 1964.
[75] COCHRAN (W.). — *Adv. Phys.*, 1961, *10*, 401.
[76] COWLEY (R. A.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, *A 268*, 121.
[77] SZIGETI (B.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, *45*, 155.
[78] SZIGETI (B.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1950, *A 204*, 51.
[79] DOLLING (G.), COWLEY (R. A.). — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1966, *88*, 463.
[80] BLANCHARD (R.), VARSHNI (Y. P.). — *Phys. Rev.*, 1967, *159*, 599.
[81] WEHNER (R.), BORIK (H.), KRESS (W.), GOODWIN (A. R.), SMITH (S. D.). — *Solid State Comm.*, 1967, *5*, 307
[82] PECKHAM (G.). — *Solid State Comm.*, 1967, *5*, 311.
[83] WARREN (J. L.). — Conf. Int. Neutrons with Cond. Matter, Brookhaven, 1965, BNL-940 (C-45), p. 88.
[84] MARTIN (R. M.). — *Phys. Rev. Letters*, 1968, *21*, 536.
[85] MARTIN (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1969, *186*, 871.
[86] Réf. 17, p. 209.

CHAPITRE 2

[1] YARNELL (J. L.), WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.). — *Phys. Rev. Letters*, 1964, *13*, 13.
[2] WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.), YARNELL (J. L.). — Inelastic scattering of neutrons, Conf. Bombay, 1964, IAEA, Vienna, 1965, Vol. I, p. 361.
[3] WARREN (J. L.), YARNELL (J. L.), DOLLING (G.), COWLEY (R. A.). — *Phys. Rev.*, 1967, *158*, 805.
[4] PECKHAM (G.). — *Solid State Comm.*, 1967, *5*, 311.
[5] BROCKHOUSE (B. N.). — *Phys. Rev. Letters*, 1959, *2*, 256.
[6] DOLLING (G.). — Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, IAEA, Vienna, 1963, Vol. II, p. 37.
[7] DOLLING (G.). — Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, IAEA, Vienna, 1965, Vol. I, p. 249.
[8] NILSON (G.), NELIN (G.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 364.
[9] BROCKHOUSE (B. N.), IYENGAR (P. K.). — *Phys. Rev.*, 1957, *108*, 894.
[10] PELAH (I.), EISENHAUER (C. M.), HUGHES (D. J.), PALEVSKY (H.). — *Phys. Rev.*, 1957, *108*, 1091.
[11] BROCKHOUSE (B. N.), IYENGAR (P. K.). — *Phys. Rev.*, 1958, *111*, 747.
[12] BROCKHOUSE (B. N.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1959, *8*, 400.
[13] GHOSE (A.), PALEVSKY (H.), HUGHES (D. J.), PELAH (I.), EISENHAUER (C. M.). — *Phys. Rev.*, 1959, *113*, 49.
[14] BROCKHOUSE (B. N.). — Inelastic scattering of neutrons in liquids and solids, IAEA, Vienna, 1963, Vol. II, p. 113.
[15] BROCKHOUSE (B. N.), DASANNACHARYA (B. A.). — *Solid State Comm.*, 1963, *1*, 205.
[16] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 1268.
[17] YARNELL (J. L.), WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.), DEAN (P. J.). — Neutron inelastic scattering, Symposium Copenhagen, 1968, IAEA, Vienna, 1968, Vol. I, p. 301.
[18] YARNELL (J. L.). — Communication privée.
[19] WAUGH (J. L. T.), DOLLING (G.). — *Phys. Rev.*, 1963, *132*, 2410.
[20] DOLLING (G.), WAUGH (J. L. T.), *Lattice dynamics* (R. F. Wallis, éd.), Pergamon Press, London, 1965, p. 19.
[21] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *1*, 1268.
[22] PONS-CORBEAU (J.), JOUFFROY (J.). — *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.*, 1967, *XC*, 498.
[23] FELDKAMP (L. A.). — *Thesis*, University of Michigan. 1969.
[24] FELDKAMP (L. A.), VENKATARAMAN (G.), KING (J. S.). — *Solid State Comm.*, 1969, *7*, 1571.
[25] FELDKAMP (L. A.), STEINMAN (D. K.), VAGELATOS (N.), KING (J. S.), VENKATARAMAN (G.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, *32*, 1573.
[26] KING (J. S.). — Communication privée.
[27] BERGSMA (J.). — Rapport RCN 121, Reactor centrum Nederland, Petten, 1970.
[28] BERGSMA (J.). — *Phys. Letters*, 1970, *32* A, 324.

[29] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PEPY (G.), KUNC (K.). — *Phys. Letters*, 1971, *36* A, 376.
[30] CARABATOS (C.), HENNION (B.), KUNC (K.), MOUSSA (F.), SCHWAB (C.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 770.
[31] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PREVOT (B.), CARABATOS (C.), SCHWAB (L.). — *Phys. Rev. Letters*, 1972, *28*, 964.
[32] PATRICK (L.). — *Phys. Rev.*, 1968, *167*, 809.
[33] FELDMAN (D. W.), PARKER (J. H.), CHOYKE (W. J.), PATRICK (L.). — 1968, *170*, 698.
[34] JOUFFROY (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1967, B *265*, 67.
[35] GILAT (G.), RAUBENHEIMER (L. J.). — *Phys. Rev.*, 1966, *144*, 390.
[36] RAUBENHEIMER (L. J.), GILAT (G.). — Rapport ORNL-TM-1425, Oak Ridge, 1966.
[37] GILAT (G.), BOHLIN (L.). — *Solid State Comm.*, 1969, *7*, 1727.
[38] GILAT (G.), KAM (Z.). — *Phys. Rev. Letters*, 1969, *22*, 715.
[39] SHINDO (K.), MORITA (A.), KAMIMURA (H.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, *20*, 205.
[40] SONG (K.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, *28*, 2003.
[41] RATHJE (J.). — *Diplomarbeit*, Marburg, 1971.
[42] KHAN (M. A.). — *Solid State Comm.*, 1972, *11*, 587.
[43] WALTER (J. P.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *4*, 1877.
[44] TESSMAN (J. R.), KAHN (A. H.), SHOCKLEY (W.). — *Phys. Rev.*, 1953, *92*, 890.
[45] FELDMAN (D. W.) *et al.* — *Phys. Rev.*, 1968, *173*, 787.

CHAPITRE 3

[1] MITRA (S. S.). — *Phys. Rev.*, 1963, *132*, 986.
[2] MITRA (S. S.), MARSHALL (R.). — *J. Chem. Phys.*, 1964, *41*, 3158.
[3] MARSHALL (R.), MITRA (S. S.). — *Phys. Rev.*, 1964, *134*, A 1019.
[4] MARTIN (R. M.). — *Solid State Comm.*, 1970, *8*, 799.
[5] MARTIN (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1970, B *1*, 4005.
[6] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 1268.
[7] LEHMAN (G. W.), WOLFRAM (T.), DEWAMES (R. E.). — *Phys. Rev.*, 1962, *128*, 1593.
[8] IYENGAR (P. K.). — Theory of condensed matter, International course at Triest, Dec. 1967, IAEA, Vienna, 1968, p. 665.
[9] PHILLIPS (J. C.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1970, *42*, 317.
[10] WALTER (J. P.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 17.
[11] WALTER (J. P.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *4*, 1877.
[12] MANABE (A.), MITSUISHI (A.), YOSHINAGA (H.). — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1967, *6*, 593.
[13] PAULING (L.). — *The nature of the chemical bond*, 3rd ed., Cornell University Press, 1960.
[14] PAULING (L.). — Réf. [13], 1re éd., 1939.
[15] COULSON (C. A.). — *Valence*, 2nd ed., Oxford University Press, 1961.
[16] COULSON (C. A.), REDEI (L. B.), STOCKER (D.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, A *270*, 357.
[17] REDEI (L. B.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, A *270*, 373.
[18] REDEI (L. B.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, A *270*, 383.
[19] VAN VECHTEN (J. A.). — *Phys. Rev.*, 1969, *182*, 891.
[20] VAN VECHTEN (J. A.). — *Phys. Rev.*, 1969, *187*, 1007.
[21] PHILLIPS (J. C.). — Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge, Mass., 1970 (ed. by S. P. Keller *et al.*), 1970, p. 22.
[22] COHEN (M. L.), BERGSTRESSER (T. K.). — *Phys. Rev.*, 1966, *141*, 789.
[23] SASLOW (W.), BERGSTRESSER (T. K.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev. Letters*, 1966, *16*, 354.
[24] ZUCCA (R. R. L.), WALTER (J. P.), SHEN (Y. R.), COHEN (M. L.). — *Solid State Comm.*, 1970, *8*, 627.
[25] WALTER (J. P.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 17.
[26] WALTER (J. P.), COHEN (M. L.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *4*, 1877.
[27] VINSOME (P. K. W.), RICHARDSON (D.). — *J. Phys.*, 1971, C *4*, 3177.
[28] PHILLIPS (J. C.). — *Phys. Today*, February 1970, vol. *23*, n° 2, p. 23.
[29] PAULING (L.). — *Phys. Today*, February 1971, vol. *24*, n° 2, p. 9.
[30] PHILLIPS (J.C.). — *Phys. Today*, February, 1971, vol. *24*, n° 2, p. 9.
[31] SHULL (H.). — *J. Appl. Phys.*, 1962, *33*, suppl., 290.

CHAPITRE 4

[1] PREVOT (B.), CARABATOS (C.), SCHWAB (C.), HENNION (B.), MOUSSA (F.). — *Solid State Comm.*, 1973, *13*, 1725.
[2] VAGELATOS (N.), KING (J. S.), FELDKAMP (L. A.). — *Bull. Am. Phys. Soc.* (Ser. II), 1973, *18*, 313.
[3] FARR (M. K.), TRAYLOR (J. G.), SINHA (S. K.). — *Bull. Am. Phys. Soc.* (Ser. II), 1973, *18*, 313.
[4] TALWAR (D. N.), AGRAWAL (B. K.). — *Phys. Rev.* B, 1973, *8*, 693.
[5] KRAUZMAN (M.). — Communication privée.
[6] PREVOT (B.), SIESKIND (M.). — *Phys. stat. sol.* (b), 1973, *59*, 133.
[7] KAMINOW (I. P.), TURNER (E. H.). — *Phys. Rev.* B, 1972, *5*, 1564.

*
* *

APPENDICE 1

RÉSULTATS DE CALCULS DES COURBES DE DISPERSION

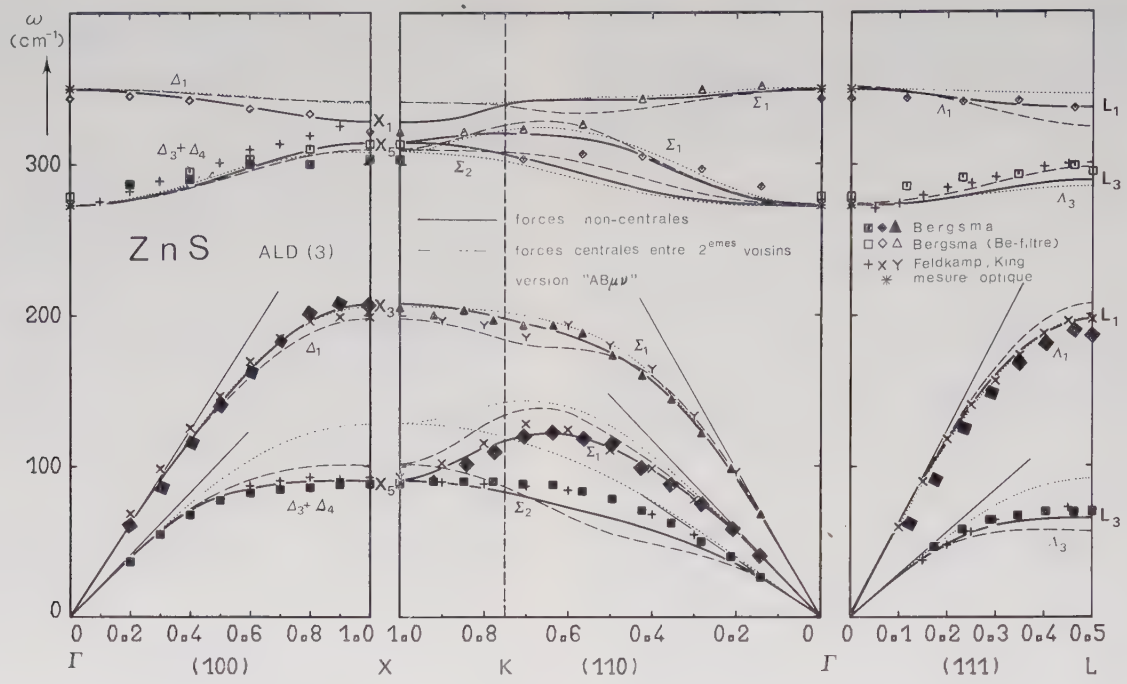
Nous présentons les résultats de nos calculs des courbes de dispersion dans les différentes versions de l'ALD et du RIM.

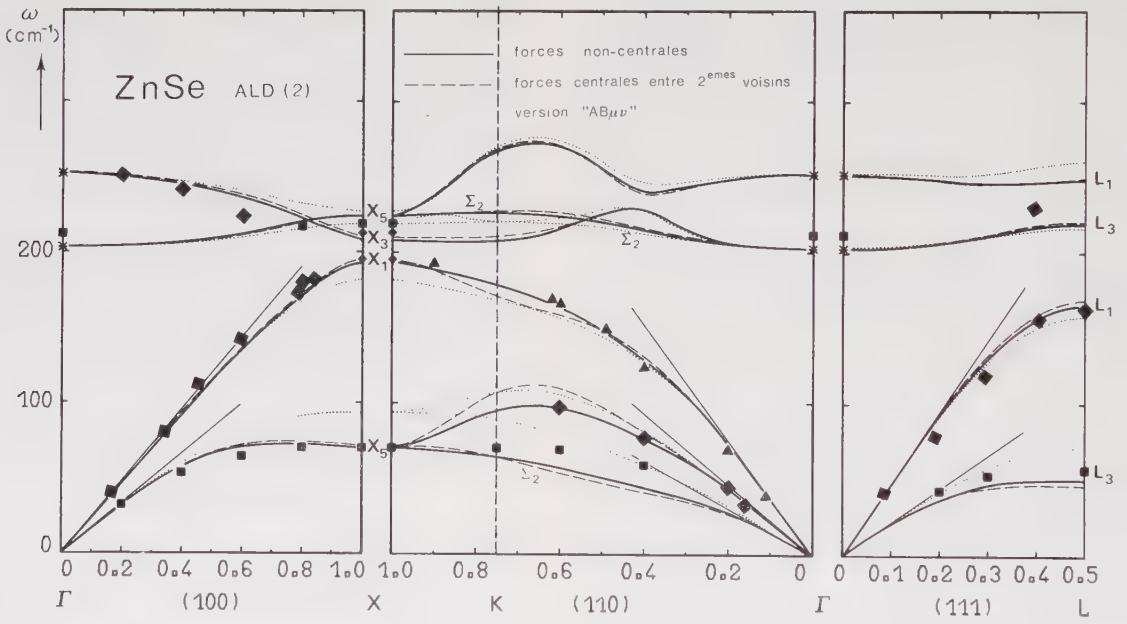
Les lignes droites partant du point Γ correspondent aux vitesses du son, elles sont calculées selon les formules :

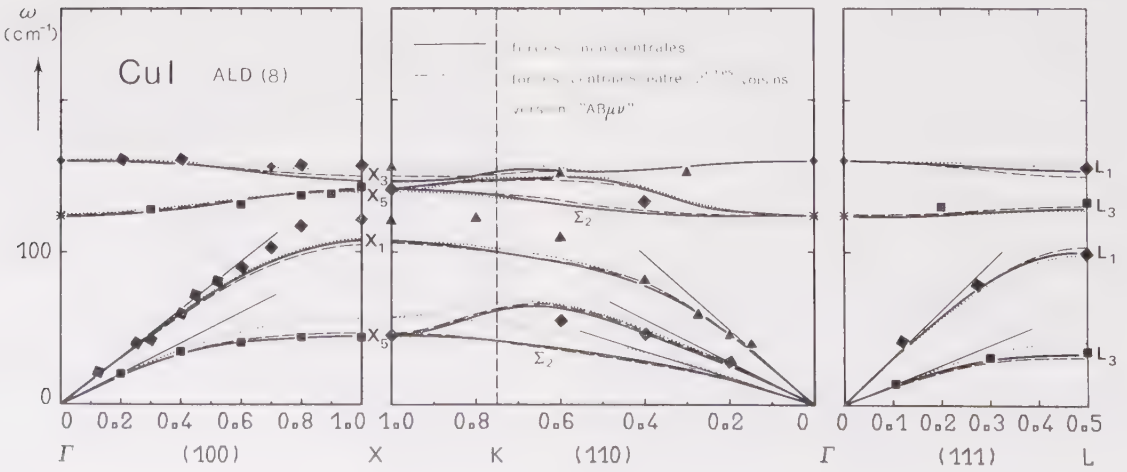
$$\left.\begin{array}{l} \rho c^2 = c_{44} \text{ (transv.)} \quad ; \quad \rho c^2 = c_{11} \text{ (longit.)} \\ \rho c^2 = (c_{11} - c_{12} + c_{44})/3 \text{ (transv.)} \; ; \\ \rho c^2 = (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})/3 \text{(longit.)} \\ \rho c^2 = c_{44} \quad ; \quad \rho c^2 = (c_{11} - c_{12})/2 \; ; \\ \rho c^2 = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{pour } \Delta \\ \text{pour } \Lambda \\ \text{pour } \Sigma \end{array}$$

(BLACKMAN (M.), *Handbuch der Physik* (S. Flügge, éd.), Band VII, Teil 1, p. 343, Springer, 1955).

Pour comparaison, nous avons aussi présenté sur la figure A1.21 *a* les résultats de calculs avec un modèle


ω (cm⁻¹)
ZnS ALD (3)
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
Bergsma
Bergsma (Be-filtre)
Feldkamp, King
mesure optique
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
ZnSe ALD (2)
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
CuI ALD (8)
Γ (100) X K (110) Γ (111) L

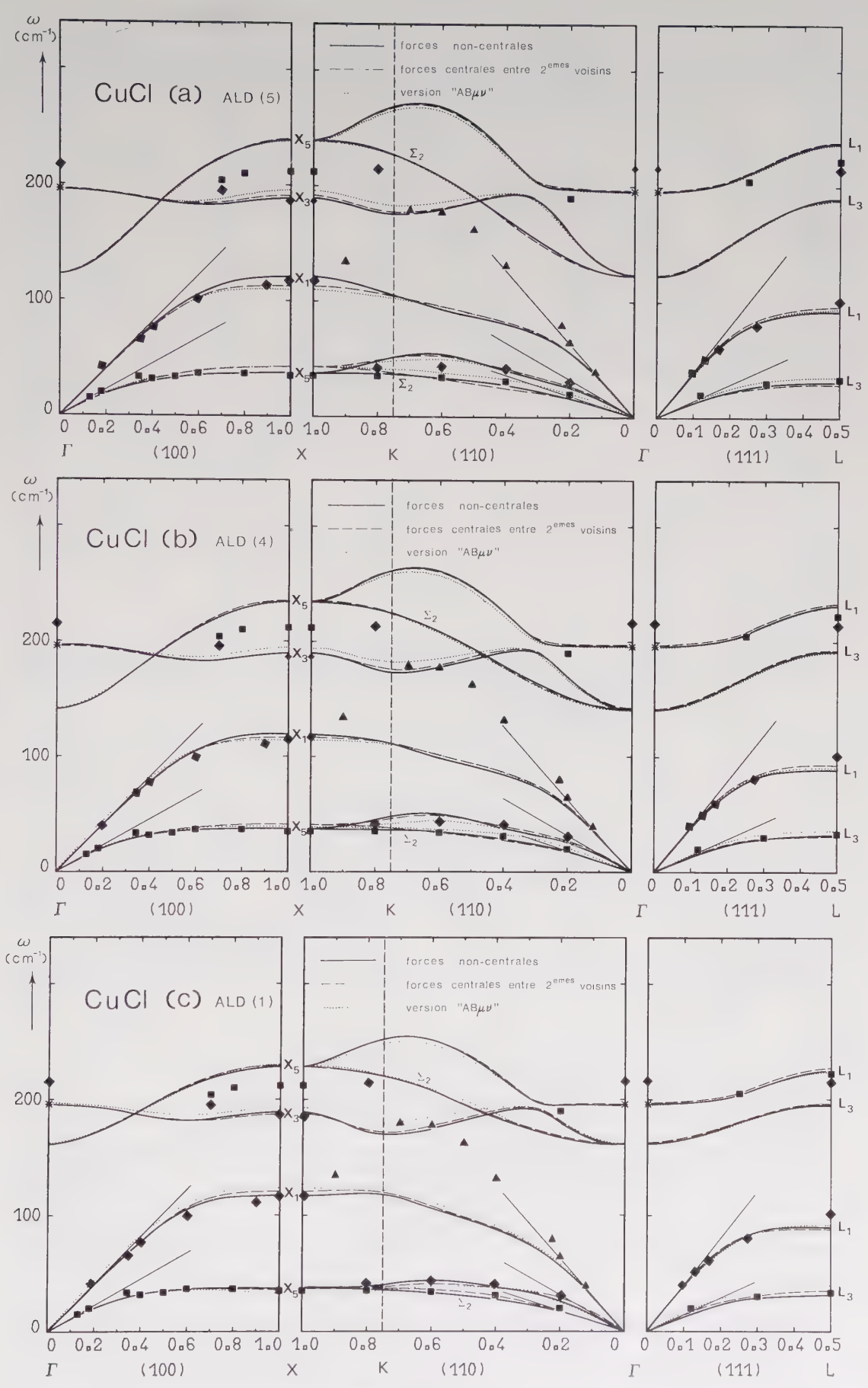
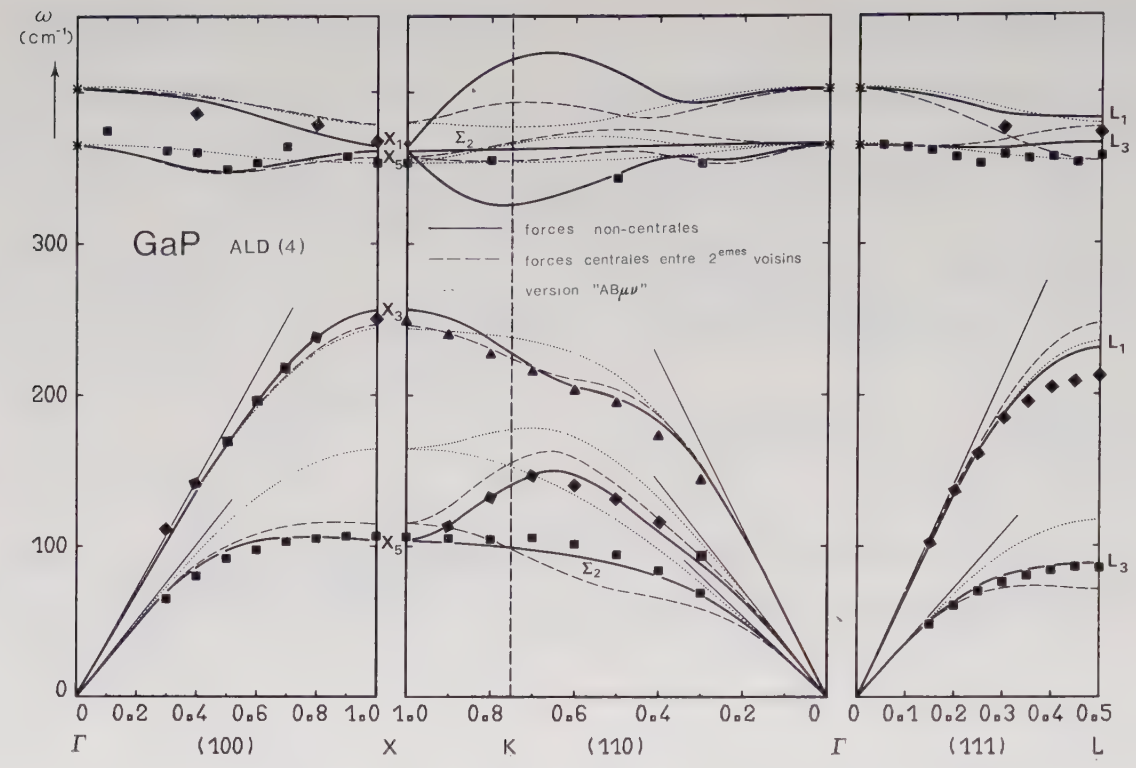
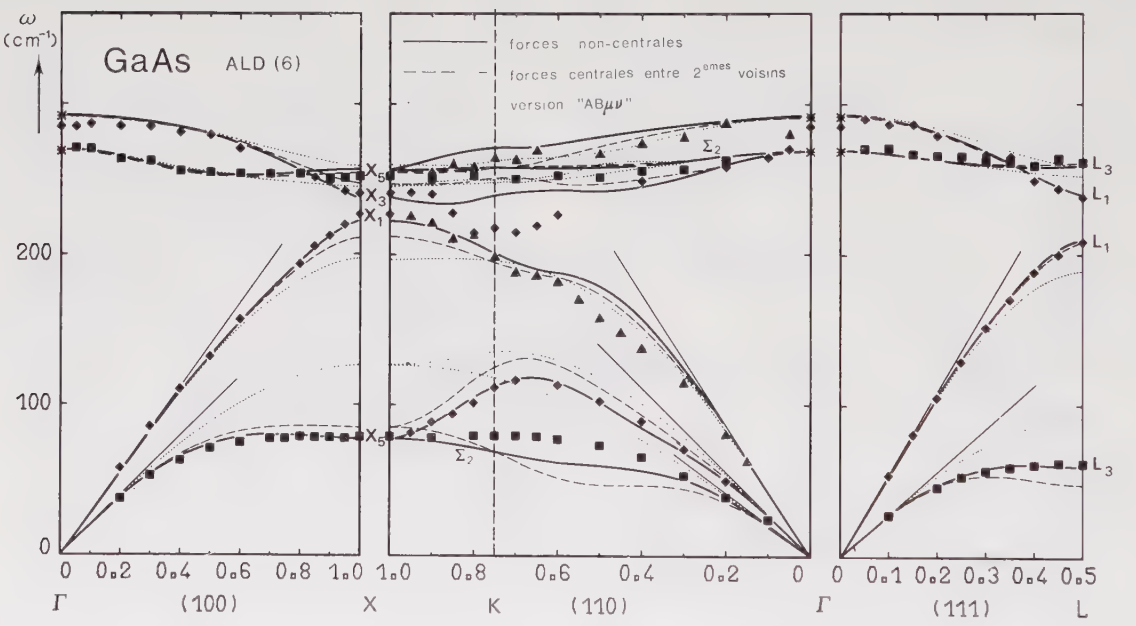
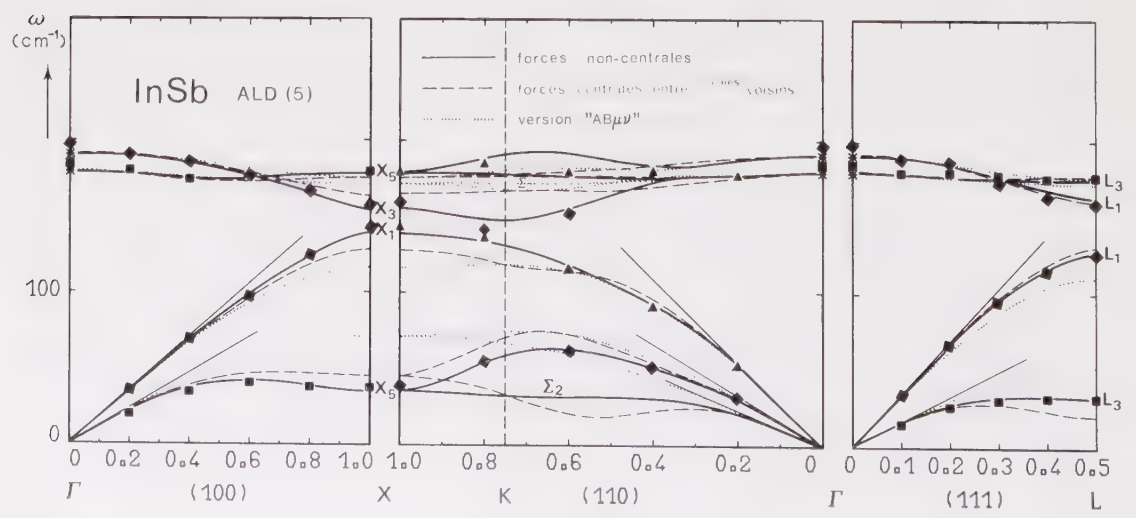

ω (cm⁻¹)
CuCl (a) ALD (5)
CuCl (b) ALD (4)
CuCl (c) ALD (1)
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X5
X3
X1
Σ2
L1
L3
200
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L

FIG. A 1.1. — A 1.6.


ω (cm⁻¹)
GaP ALD (4)
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X1
X5
X3
Σ2
L1
L3
300
200
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
GaAs ALD (6)
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X5
X3
X1
Σ2
L3
L1
200
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
InSb ALD (5)
forces non-centrales
version "ABμν"
X5
X3
X1
Σ2
L3
L1
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L

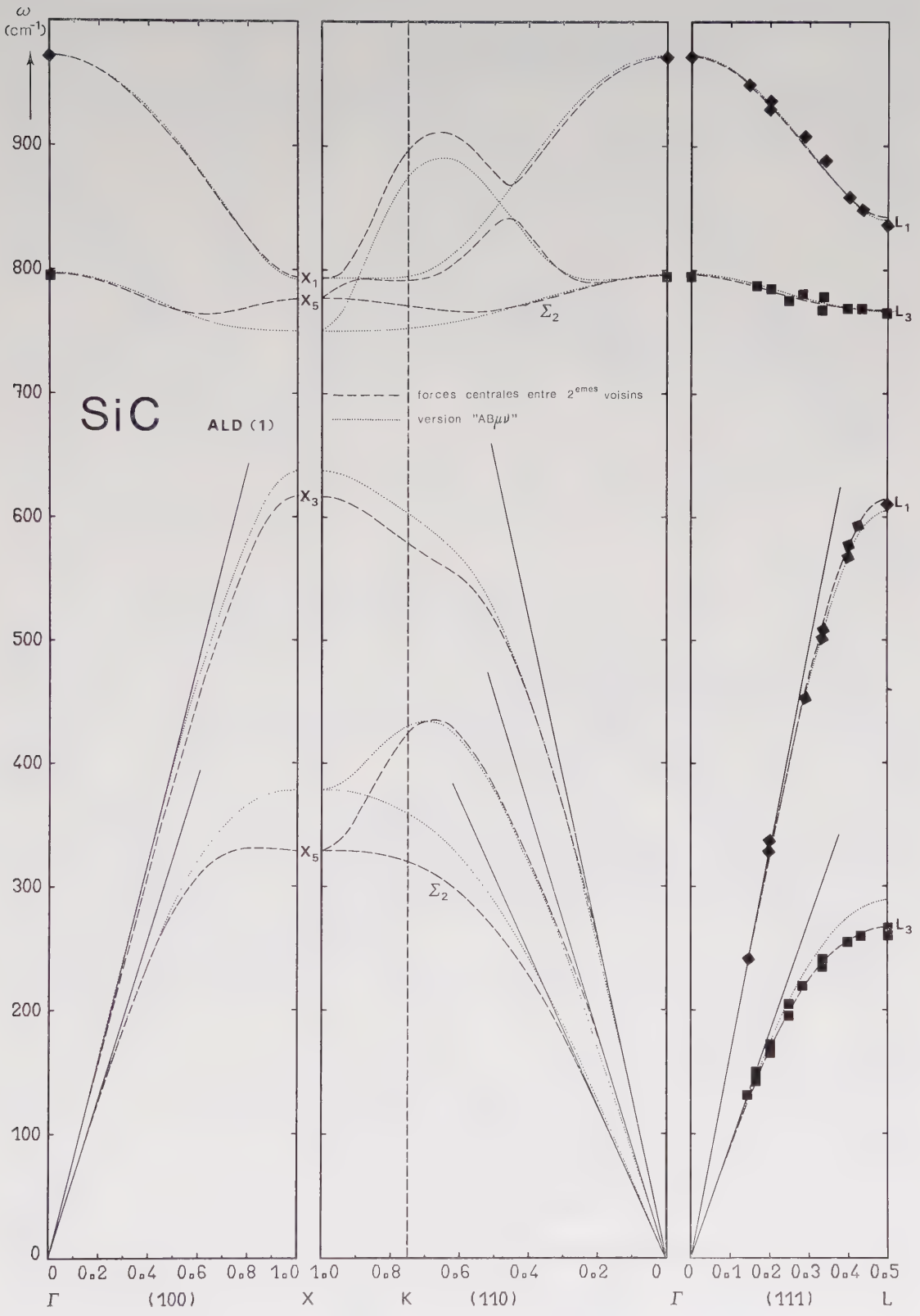
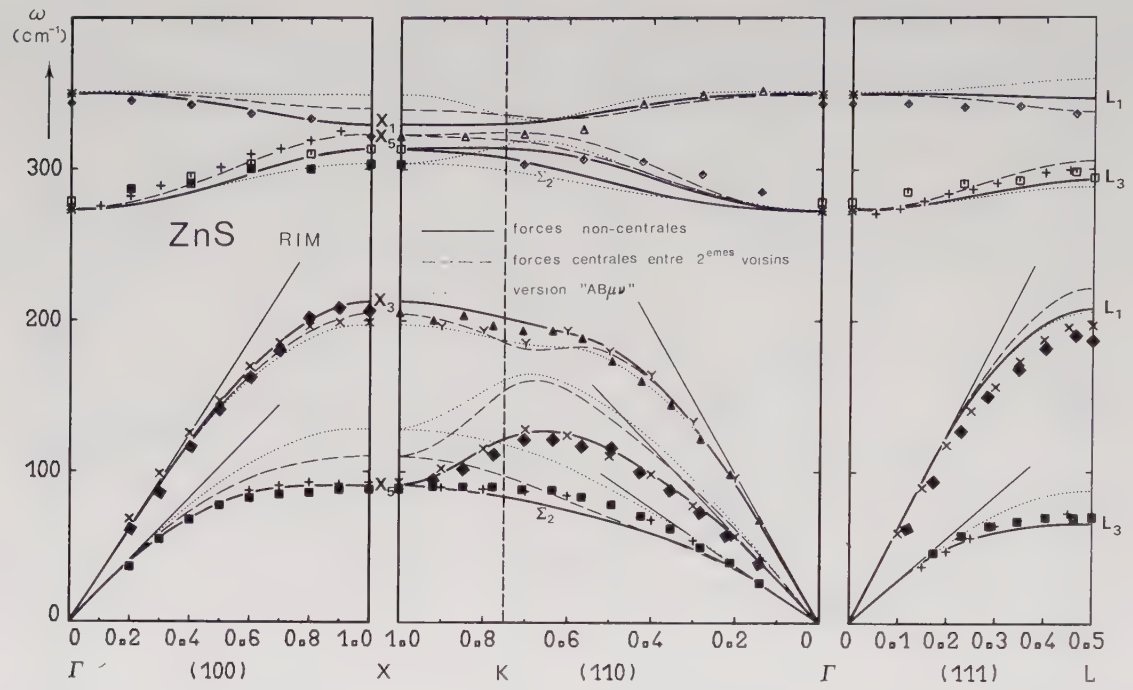
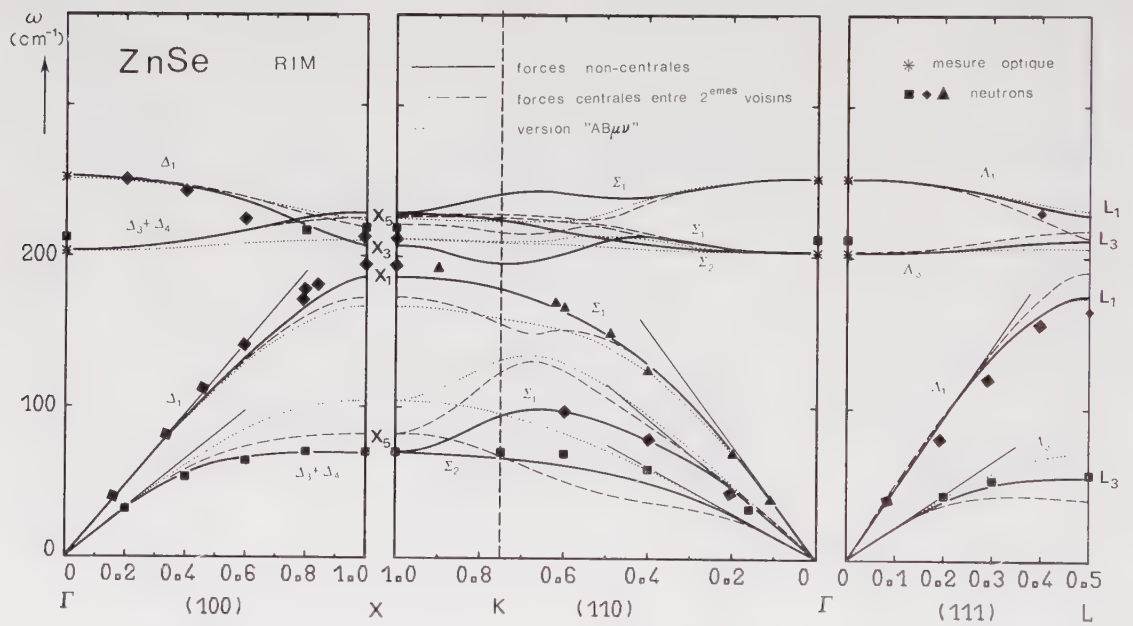
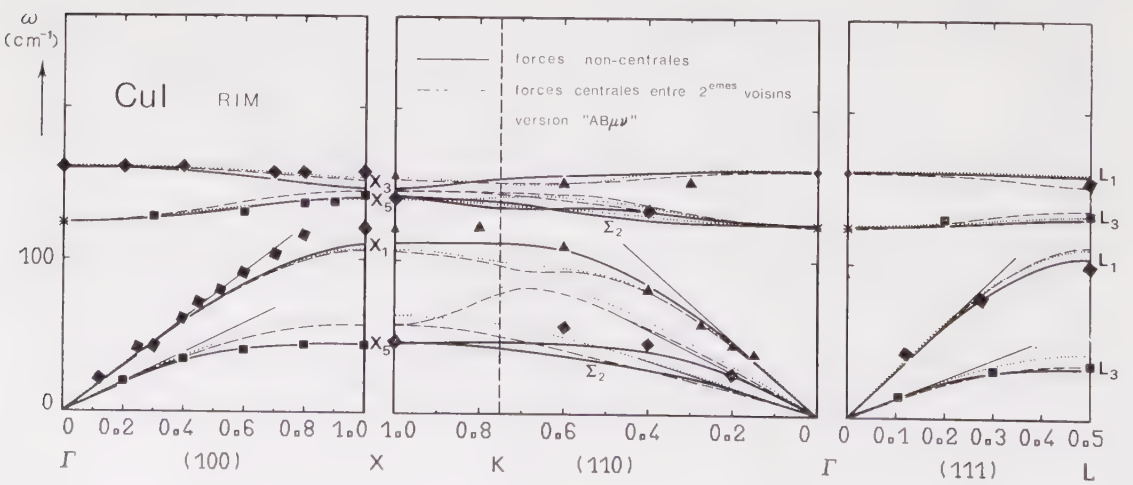


FIG. A 1.7-A 1.10. — *Courbes de dispersion calculées dans différentes versions du modèle ALD, correspondant aux paramètres des tableaux* A 1.1-A 1.10.


ω (cm⁻¹)
ZnS RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
ZnSe RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
mesure optique
neutrons
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
CuI RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
Γ (100) X K (110) Γ (111) L

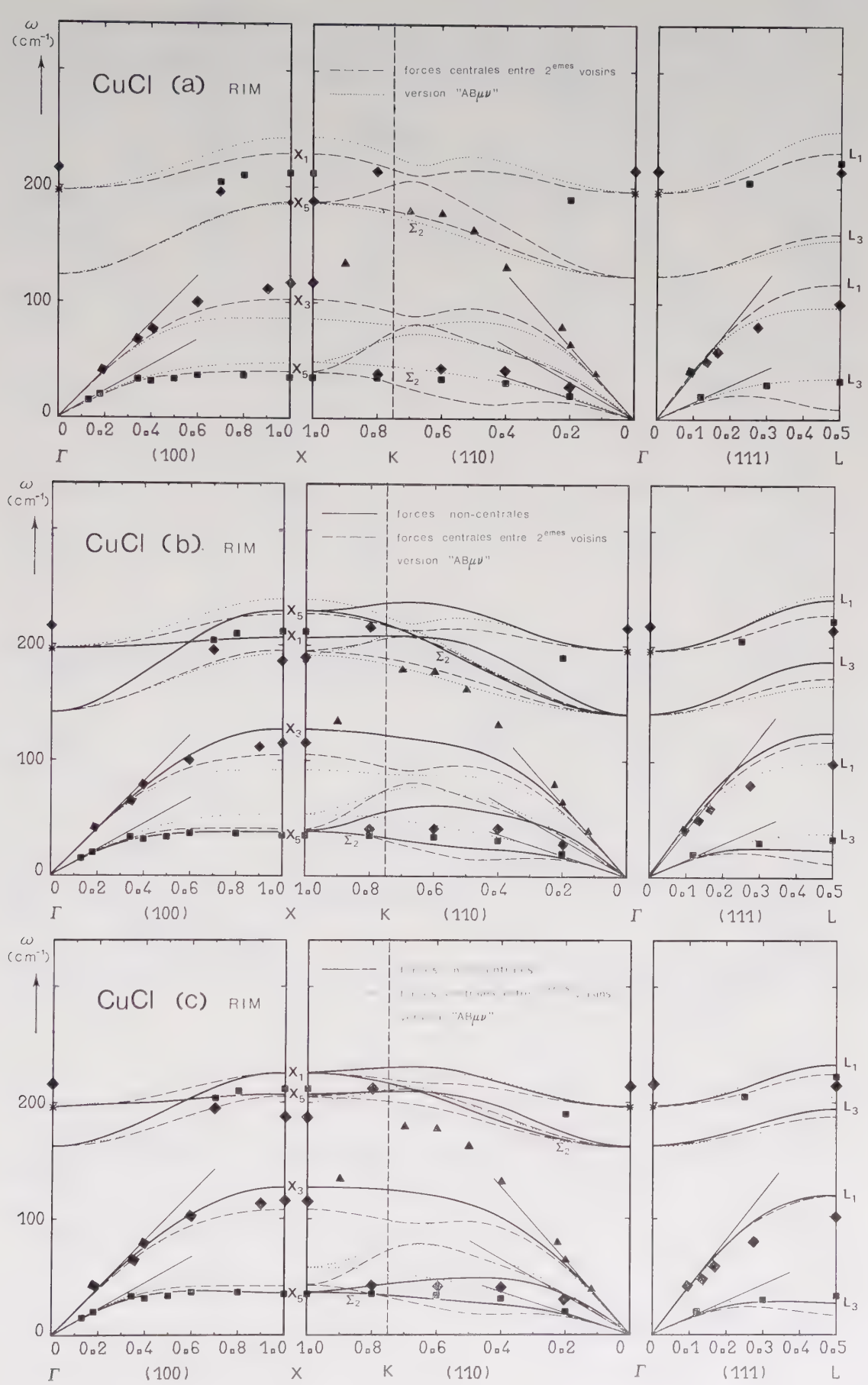
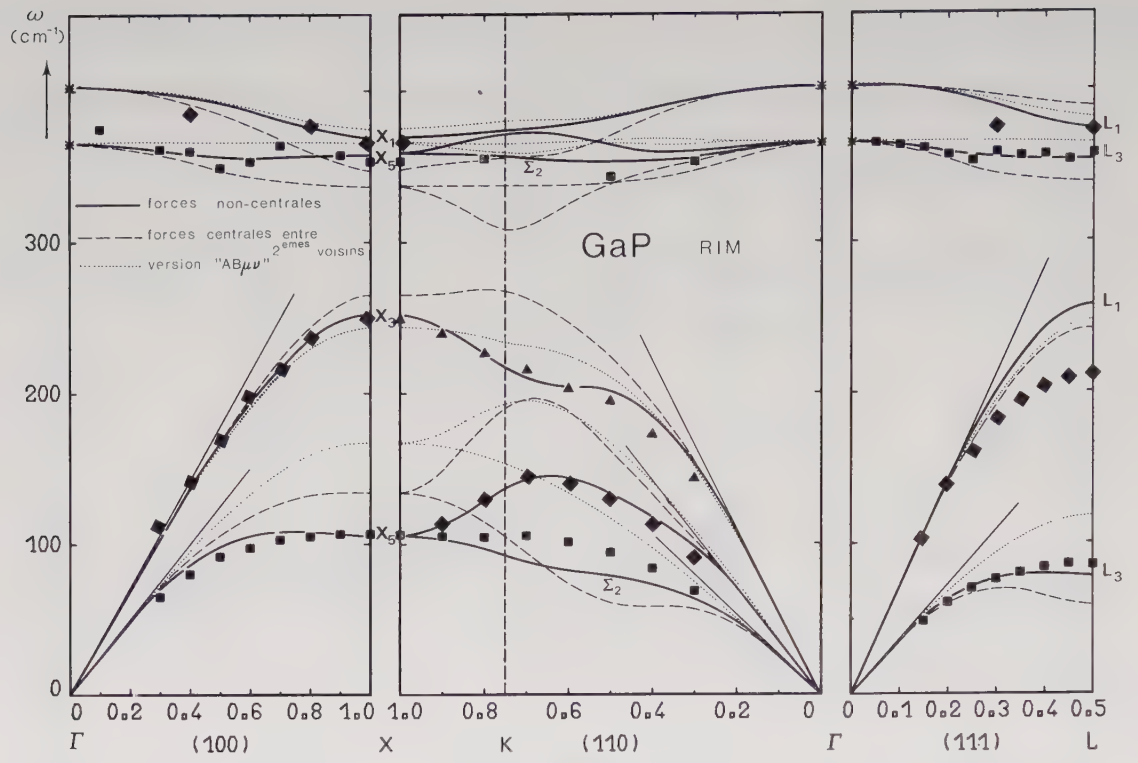
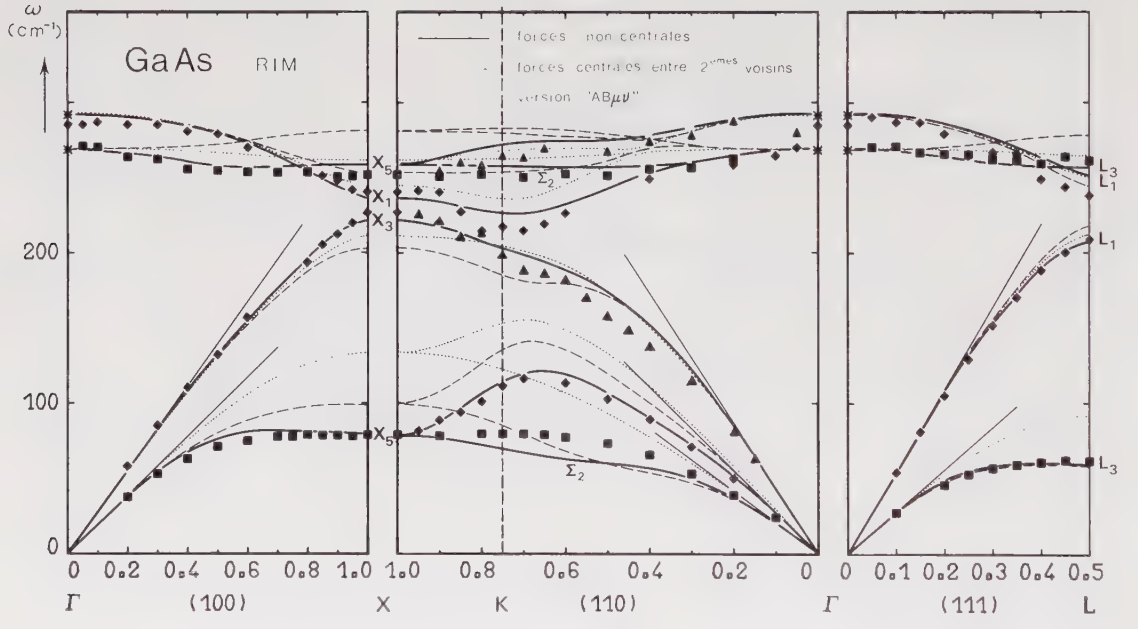
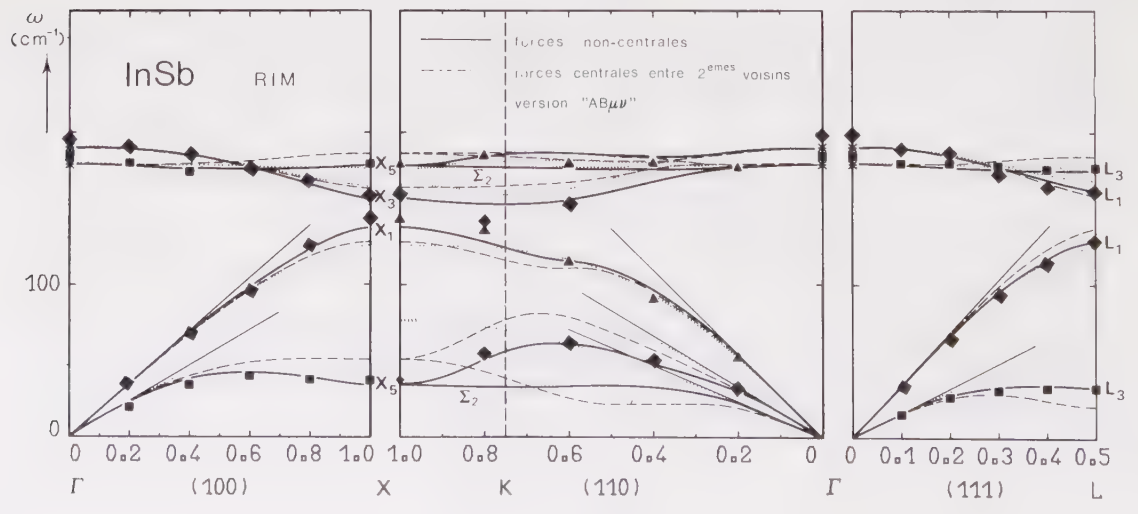


FIG. A 1.11. — A 1.16.


ω (cm⁻¹)
GaP RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X1
X5
X3
Σ2
L1
L3
300
200
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
GaAs RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X5
X1
X3
Σ2
L3
L1
200
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L


ω (cm⁻¹)
InSb RIM
forces non-centrales
forces centrales entre 2emes voisins
version "ABμν"
X5
X3
X1
Σ2
L3
L1
100
0
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5
Γ (100) X K (110) Γ (111) L

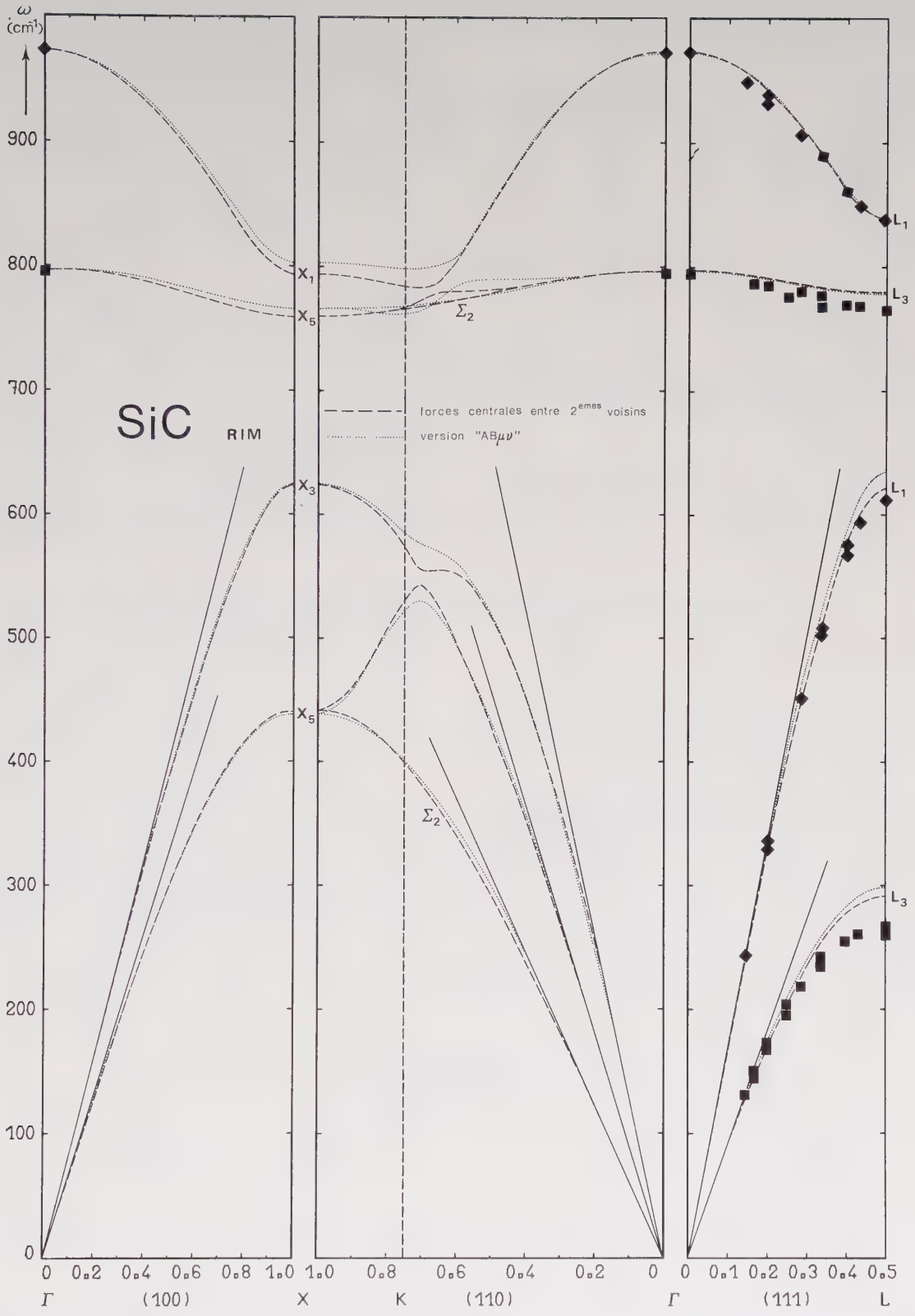


FIG. A 1.17-A 1.20. — *Courbes de dispersion calculées dans différentes versions du modèle RIM, correspondant aux paramètres des tableaux* A 1.11-A 1.21.

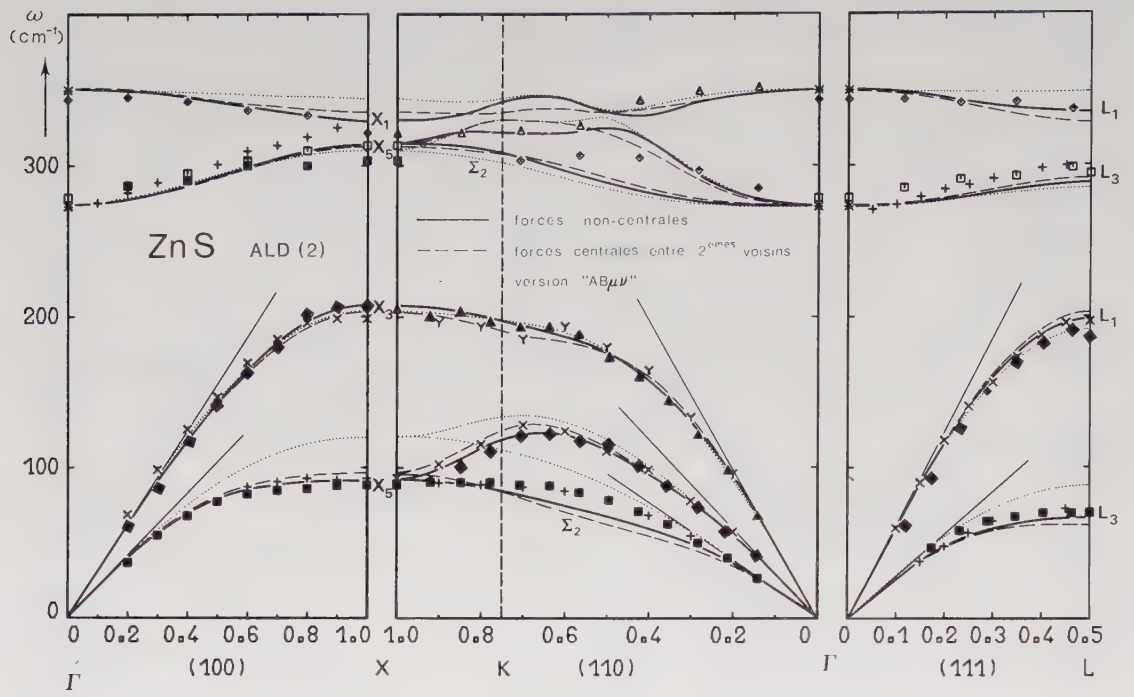


FIG. A 1.21 *a*. — *Courbes de dispersion du ZnS, calculées dans le modèle ALD correspondant à une racine non physique dans l'espace des paramètres.*

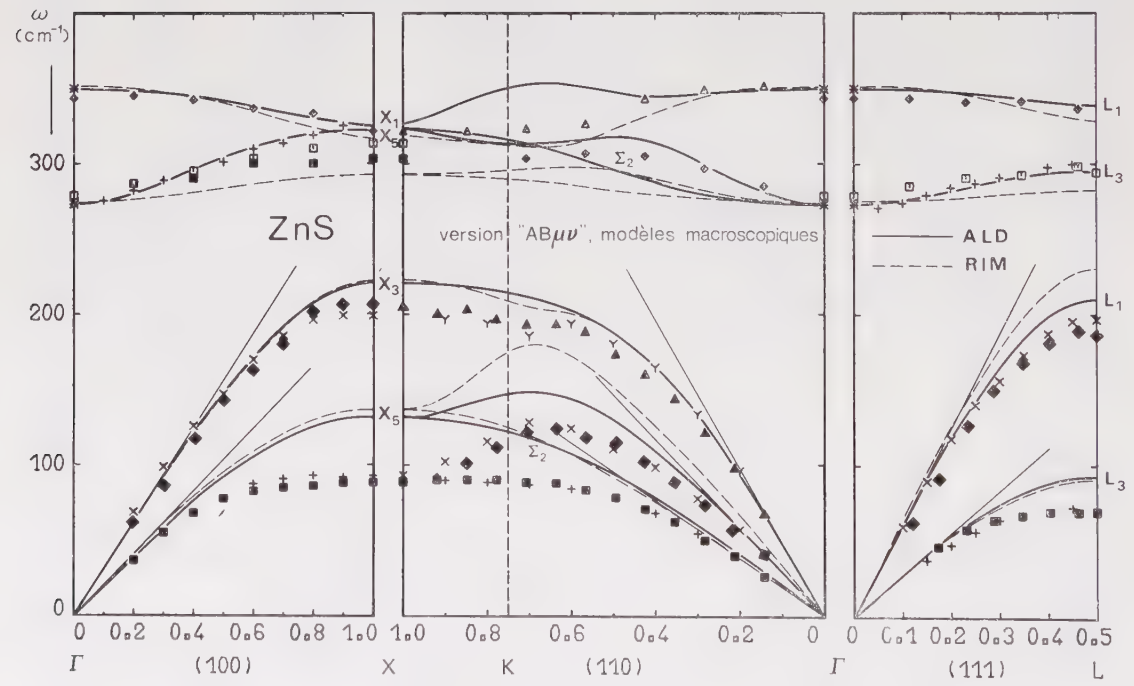


FIG. A 1.21 *b*. — *Courbes de dispersion du ZnS calculées à l'aide des modèles ALD et RIM, qui ne faisaient pas appel aux fréquences expérimentales de phonons à* $k \neq 0$. *Le modèle macroscopique a été complété par les suppositions artificielles* $\mu = \nu$, $\alpha_1 = \gamma_1 = 0$, *qui ont réduit le nombre de paramètres indépendants à 6 dans l'ALD et à 4 dans le RIM. Pour des densités* $g(\omega)$ *correspondantes, voir fig. A 2.11 b et c.*

de ZnS, dont les paramètres sont sûrement non physiques. La figure A1.21 *b* représente le calcul qui ne faisait pas appel aux fréquences expérimentales des phonons à l'intérieur de la zone de Brillouin : la version ABμν du modèle macroscopique est complétée par les suppositions artificielles

$$\mu = \nu, \quad \gamma_1 = 0, \quad \alpha_1 = 0, \quad \gamma_2 = \gamma, \quad \alpha_2 = \alpha$$

* * *

APPENDICE 2

DENSITÉ DU SPECTRE DES PHONONS

Les résultats de nos calculs des densités du spectre des phonons présentés sur les figures A2.1-A2.10 correspondent au modèle ALD dans sa version la plus complète (avec les forces non centrales entre les seconds voisins).

Pour comparaison, nous reproduisons aussi sur la figure A2.11 les densités $g(\omega)$ du ZnS, calculées à partir des modèles simplifiés : fig. A2.11 *b* et *d* correspondent respectivement au modèle ALD et au modèle RIM dans la version ABμν-macroscopique. Cette version était complétée par les suppositions (artificielles)

$$\mu = \nu \quad \gamma_1 = 0 \quad \alpha_1 = 0 \quad \gamma_2 = \gamma \quad \alpha_2 = \alpha$$

et ses courbes de dispersion ont été présentées sur la figure A1.21 *b*. La figure A2.11 *c* correspond à la version la plus complète du modèle des ions rigides et la figure A2.11 *a* (identique à la figure A2.1 *a*) est reproduite pour permettre les comparaisons avec la version la plus complète de l'ALD.

Précisons les définitions utilisées :

La densité du spectre est définie comme

$$g_1(\omega) = \frac{1}{3rN} \sum_{kj} \delta(\omega - \omega(kj)) \qquad \text{(A2.1)}$$

Le facteur de normalisation $1/3rN$ est choisi de telle façon que

$$\int_0^{\omega_L} g_1(\omega) d\omega = 1 \qquad \text{(A2.2)}$$

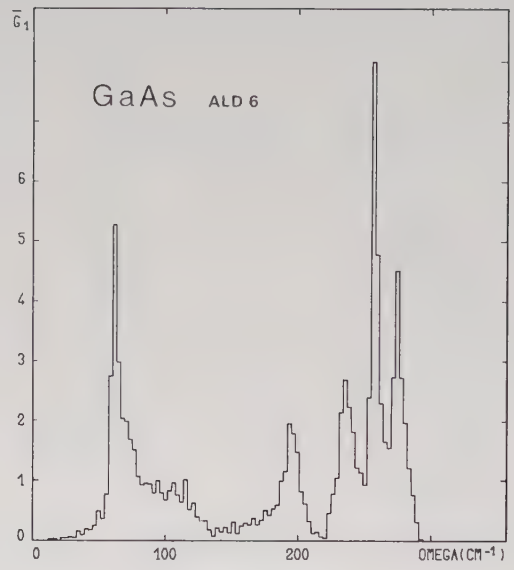


FIG. A 2.1 *a*.

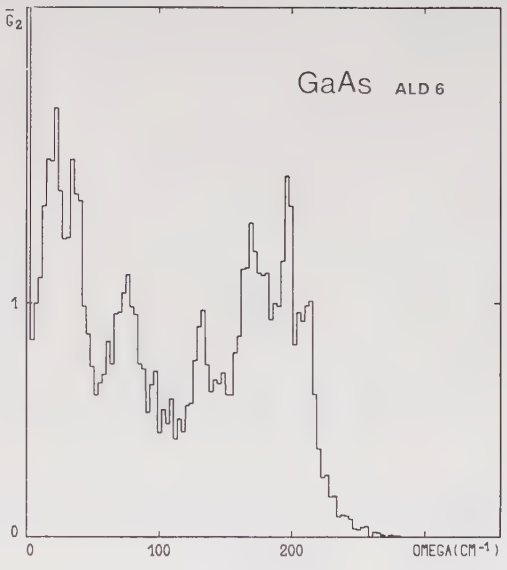


FIG. A 2.1 *b*.

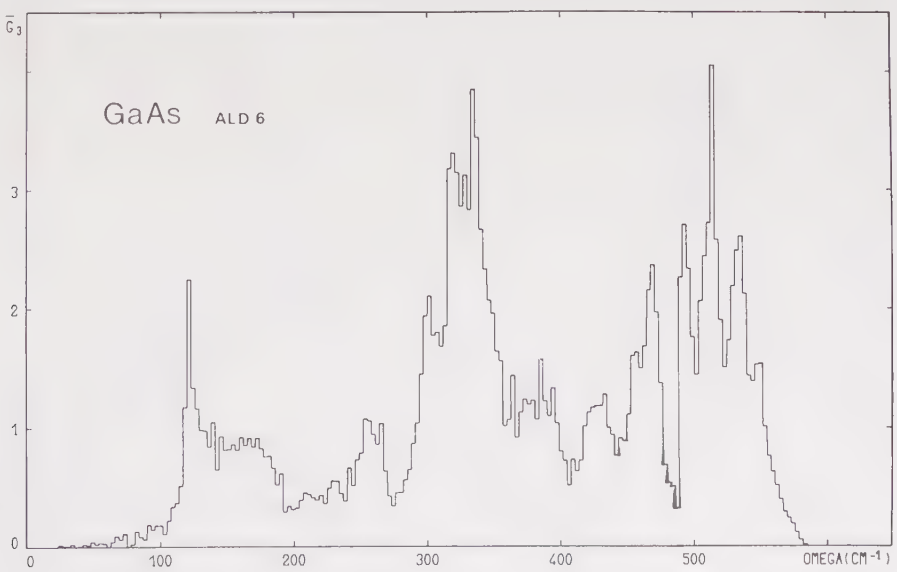


FIG. A 2.1 *c*.

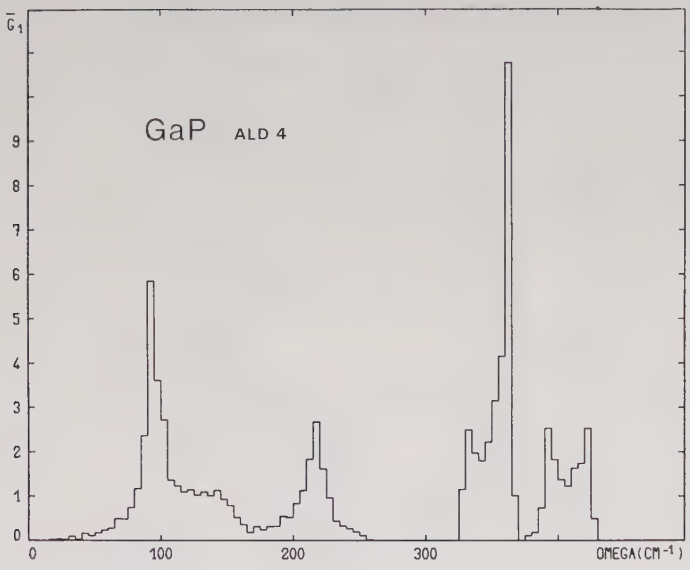


FIG. A 2.2 *a*.

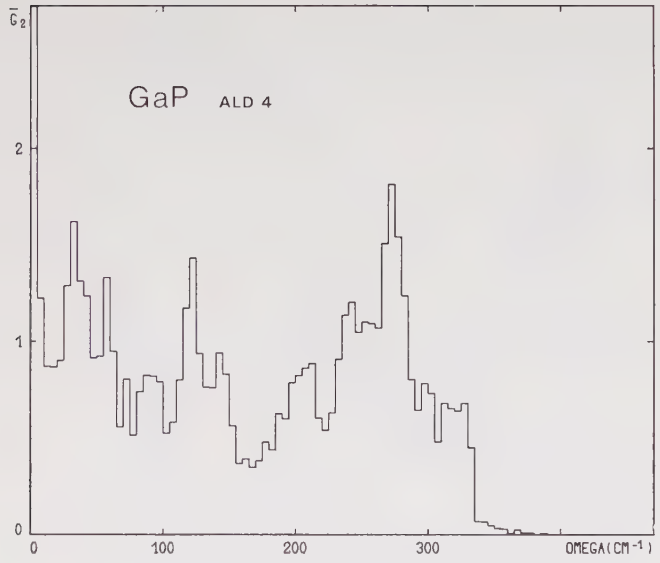


FIG. A 2.2 *b*.

L'équation (A2.1) donne le rapport des fréquences propres dans l'intervalle (ω_1, ω_2) au nombre total $3rN$ des fréquences propres :

$$\frac{n(\omega_1, \omega_2)}{n(0, \omega_L)} = \int_{\omega_1}^{\omega_2} g_1(\omega) d\omega \qquad \text{(A2.3)}$$

$g_1(\omega)$ (éq. (A2.1)) peut être remplacé par l'histogramme

$$\bar{g}_1(\omega) = \lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{\omega_L}{\Delta\omega} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} g_1(\omega') d\omega' \qquad \text{(A2.4)}$$

$\bar{g}_1(\omega)$ est le nombre (relatif) des fréquences propres entre ω et $\omega + \Delta\omega$:

$$\bar{g}_1(\omega)\Delta\omega = \frac{\omega_L}{3rN} n(\omega, \omega + \Delta\omega) \qquad \text{(A2.5)}$$

Le facteur ω_L dans (A2.4) est choisi en vue de définir une échelle pratique et pour les calculs et pour l'interprétation : les unités de $\bar{g}_1(\omega)$ sont maintenant telles que la « hauteur moyenne » de l'histogramme est égale à l'unité :

$$\int_0^{\omega_L} \bar{g}_1(\omega) d\omega \Big/ \int_0^{\omega_L} d\omega = 1 \qquad \text{(A2.6)}$$

La densité du spectre à deux phonons est définie d'une façon analogue :

$$g_2(\omega) = \frac{2}{3r(3r-1)N} \sum_{\boldsymbol{k}ij} \delta(\omega - |\omega(\boldsymbol{k}i) - \omega(\boldsymbol{k}j)|) \qquad \text{(A2.7 a)}$$

$$g_3(\omega) = \frac{2}{3r(3r-1)N} \sum_{\boldsymbol{k}ij} \delta(\omega - [\omega(\boldsymbol{k}i) + \omega(\boldsymbol{k}j)]) \qquad \text{(A2.7 b)}$$

La condition de normalisation s'écrit

$$\int_0^{\omega_L} g_2(\omega) d\omega = 1 \quad ; \quad \int_0^{2\omega_L} g_3(\omega) d\omega = 1 \qquad \text{(A2.8)}$$

Les histogrammes correspondants sont définis par

$$\bar{g}_2(\omega) = \lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{\omega_L}{\Delta\omega} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} g_2(\omega') d\omega' \qquad \text{(A2.9 a)}$$

$$\bar{g}_3(\omega) = \lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{2\omega_L}{\Delta\omega} \int_{0}^{\omega+\Delta\omega} g_3(\omega') d\omega' \qquad \text{(A2.9 b)}$$

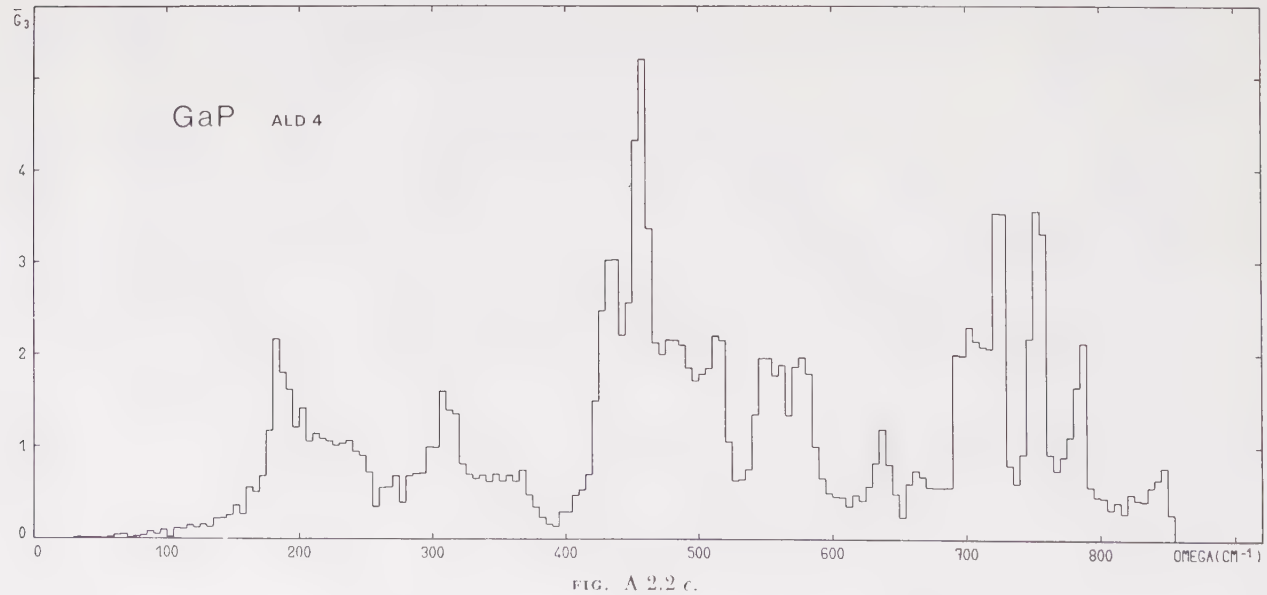


FIG. A 2.2 *c*.

ce qui conduit de nouveau à l'échelle des unités où la « hauteur moyenne » de l'histogramme est égale à 1 :

$$\int_0^{\omega_L} \bar{g}_2(\omega)d\omega \Big/ \int_0^{\omega_L} d\omega = 1 \quad ; \quad \int_0^{2\omega_L} \bar{g}_3(\omega)d\omega \Big/ \int_0^{\omega_L} d\omega = 1 \tag{A2.10}$$

Pour calculer les densités (A2.4), (A2.9) numériquement, nous avons utilisé la méthode d'échantillonnage, avec 913 points de la zone de Brillouin réduite. Compte tenu de la pondération des $\boldsymbol{k}$ différents, le résultat correspond à 16 368 points de la zone de Brillouin complète.

* * *

APPENDICE 3

RÉPARTITION DE LA CHARGE ÉLECTRONIQUE DANS LA MAILLE

A partir de modèles établis pour la structure de bandes, on peut calculer la densité de charge

$$\rho(\boldsymbol{r}) \equiv -e \sum_{\substack{n\boldsymbol{k} \\ E_n(\boldsymbol{k}) \leq E_F}} |\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{A3.1}$$

et développer celle-ci en série de Fourier

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{v_a} \sum_{\mathbf{G}} (\rho^S(\mathbf{G}) + i\rho^A(\mathbf{G})) \exp(i\mathbf{G}\boldsymbol{r}) \tag{A3.2}$$

Vinsome et Richardson, réf. [1], ont calculé les fonctions d'onde dans (A3.1) en utilisant les pseudopotentiels de Cohen *et al.* ; 65 ondes planes ont été prises en compte et la méthode Monte-Carlo a été utilisée pour la sommation (A3.1). Le résultat, présenté comme des coefficients de la série (A3.2) (9 paramètres indépendants au total) nous a permis de reconstituer cette série et de calculer $\rho(\boldsymbol{r})$ suivant les différentes directions de la maille élémentaire. Nous présentons sur les

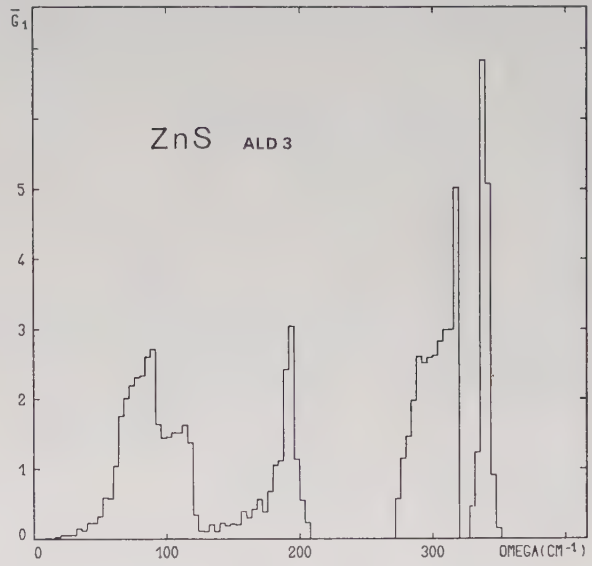


FIG. A 2.3 *a*.

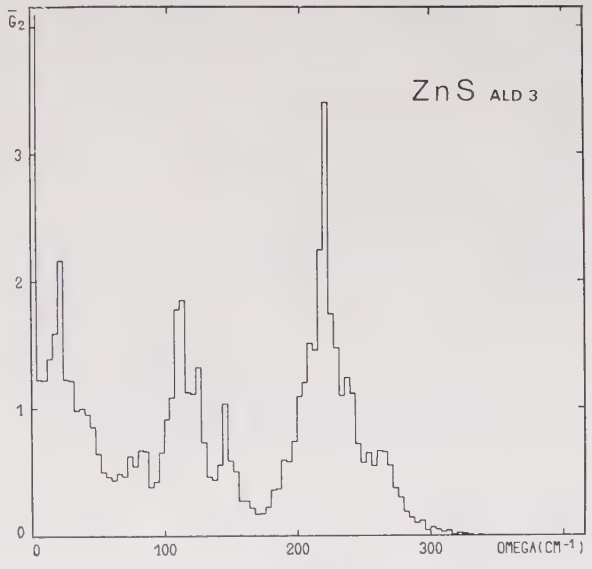


FIG. A 2.3 *b*.

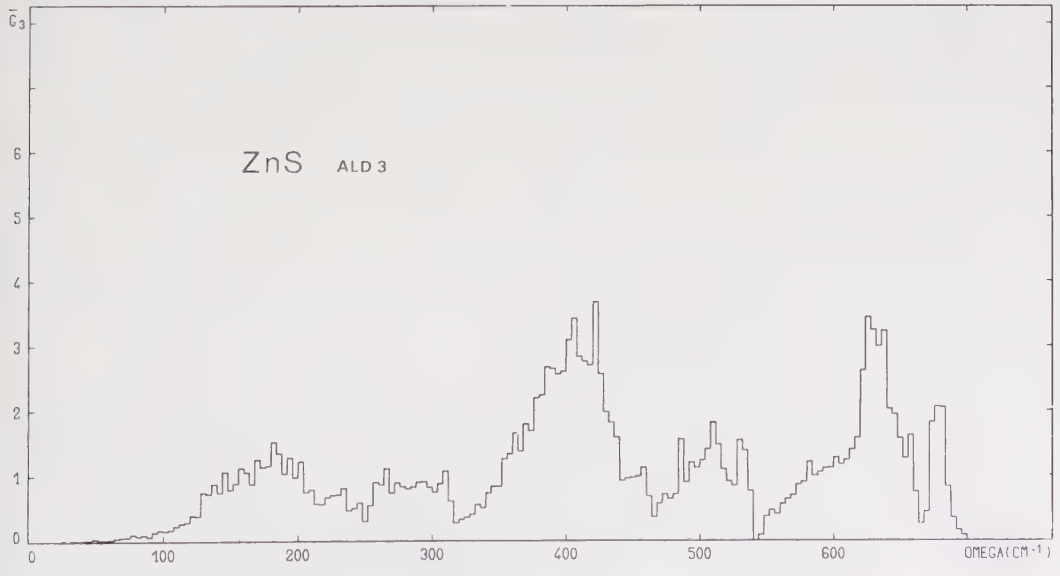


FIG. A 2.3 *c*.

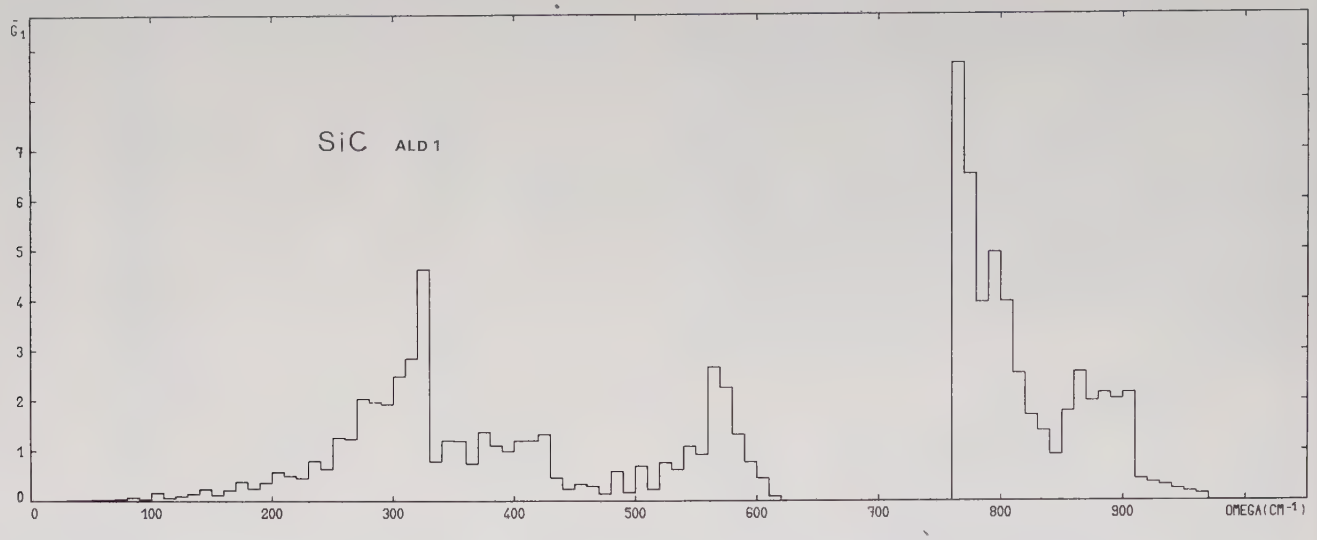


FIG. A 2.4 *a*.

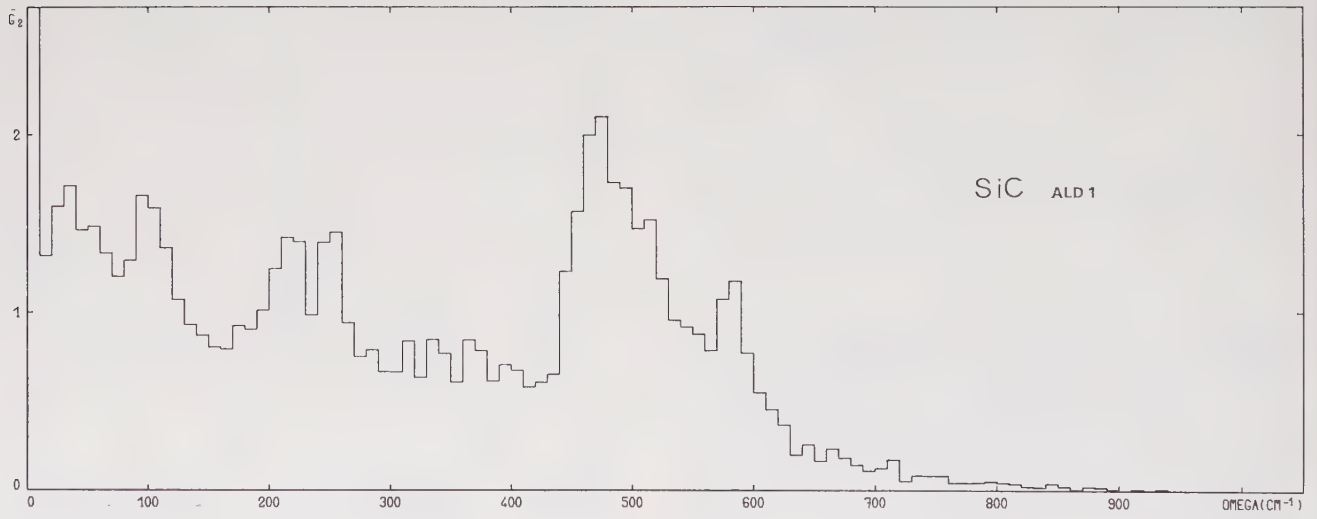


FIG. A 2.4 *b*.

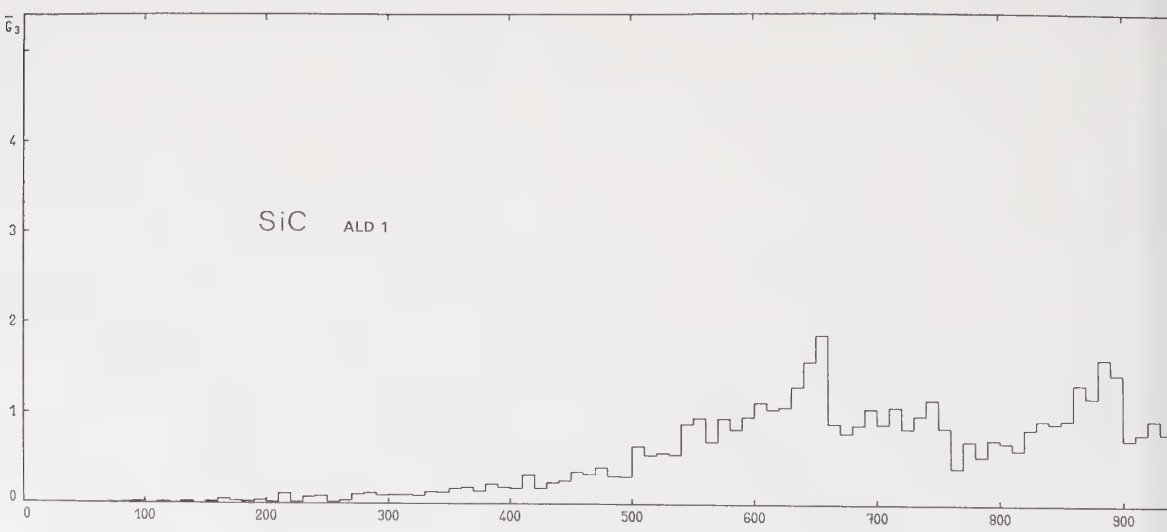


FIG. A 2.4 *c*.

figures A3.1-A3.15 la forme de $\rho(\boldsymbol{r})$ suivant la direction ⟨ 111 ⟩, pour la plupart des composés que nous avons étudiés dans le présent travail.

Pour se faire une idée sur la précision des calculs, constatons, que les valeurs négatives de $\rho(\boldsymbol{r})$ pour GaP, ZnSe, ZnTe sont non physiques, de même que les petites oscillations aux alentours de **0** ou $a(111)$; elles sont à attribuer aux erreurs d'approximation et de développement.

La densité $\rho(\boldsymbol{r})$ de l'équation (A3.1) est divisée sur les figures par le facteur $(-8e)$, les unités sont donc telles que

$$\int_{\nabla_a} \bar{\rho}(\boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r} = 1 \qquad \text{(A3.3)}$$

RÉFÉRENCES

[1] VINSOME (P. K. W.), RICHARDSON (D.), *J. Phys. C*, 1971, *4*, 3177.

* * *

APPENDICE 4

COEFFICIENTS DE COULOMB

Les coefficients $Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$ et $B_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$ sont définis dans l'équation (1.6.18) et (1.6.20). Après avoir accompli la sommation d'Ewald [1-3], nous calculons $B(\boldsymbol{k})$ selon la formule

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = & -\frac{4\pi}{v_a}\frac{k_\alpha k_\beta}{k^2}\exp(-k^2/4R^2) \\ & -\frac{\pi}{v_a R^2}\sum_{h\neq 0}{}' (k_\alpha+\tau_\alpha(h))(k_\beta+\tau_\beta(h)) \\ & \times G(|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\tau}(h)|^2/4R^2)\exp(\boldsymbol{\tau}(h)(\boldsymbol{x}(\kappa)-\boldsymbol{x}(\kappa'))) \\ & +R^3\sum_{l'} H_{\alpha\beta}(R(\boldsymbol{x}(l'\kappa')-\boldsymbol{x}(\kappa)))\exp(\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}(l'\kappa')-\boldsymbol{x}(\kappa))) \end{aligned} \qquad \text{(A4.1)}$$

Ici $\boldsymbol{\tau}(h)$ est un vecteur du réseau réciproque (A5.12), R est un paramètre (de la même dimension que $\boldsymbol{k}$) qui doit être choisi de telle façon que le résultat numérique ne dépende pas de lui, les fonctions G et H sont définies comme

$$G(x) = \exp(-x)/x \qquad \text{(A4.2)}$$

$$H_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} H(|\boldsymbol{x}|) \qquad \text{(A4.3)}$$

avec

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{x}\int_x^\infty e^{-t^2}dt \qquad \text{(A4.4)}$$

Dans la sommation par h (par réseau réciproque), nous omettons le terme $h \equiv (h_1, h_2, h_3) = 0$ et lorsque $\kappa = \kappa'$, nous remplaçons dans la sommation par l' (par réseau direct) la fonction $H_{\alpha\beta}(x)$ par $H^{(0)}_{\alpha\beta}(x)$ qui est définie comme

$$H^{(0)}_{\alpha\beta} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\delta_{\alpha\beta} \qquad \text{(A4.5)}$$

En combinant (A4.3), (A4.4), nous trouvons

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}) = & -\delta_{\alpha\beta}\left[\frac{1-F(|\boldsymbol{x}|)}{|\boldsymbol{x}|^3}+\frac{2\exp(-|\boldsymbol{x}|^2)}{\sqrt{\pi}|\boldsymbol{x}|^2}\right] \\ & +x_\alpha x_\beta\left[\frac{3(1-F(|\boldsymbol{x}|))}{|\boldsymbol{x}|^5}+\frac{4\exp(-|\boldsymbol{x}|^2)}{\sqrt{\pi}|\boldsymbol{x}|^2}+\frac{6\exp(-|\boldsymbol{x}|^2)}{\sqrt{\pi}|\boldsymbol{x}|^4}\right] \end{aligned} \qquad \text{(A4.6)}$$

où

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt \qquad \text{(A4.7)}$$

est la fonction d'erreur utilisée en théorie de probabilité. Pour le calcul numérique, nous utilisons son développement selon [4] :

$$\begin{aligned} F(x) = & 1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp(-x^2) \\ & \frac{1{,}69071595+1{,}45117156x+0{,}50003230x^2}{1{,}90764542+3{,}79485940x+2{,}90845448x^2+x^3} \end{aligned} \qquad \text{(A4.8)}$$

pour $|x| < 4$ et

$$F(x) = 1$$

pour $|x| > 4$. Dans les limites des sommations par $h = (h_1, h_2, h_3)$ et $l = (l_1, l_2, l_3)$, nous supposons que toutes les 6 sommations ont lieu de $-n$ à $+n$. Nous

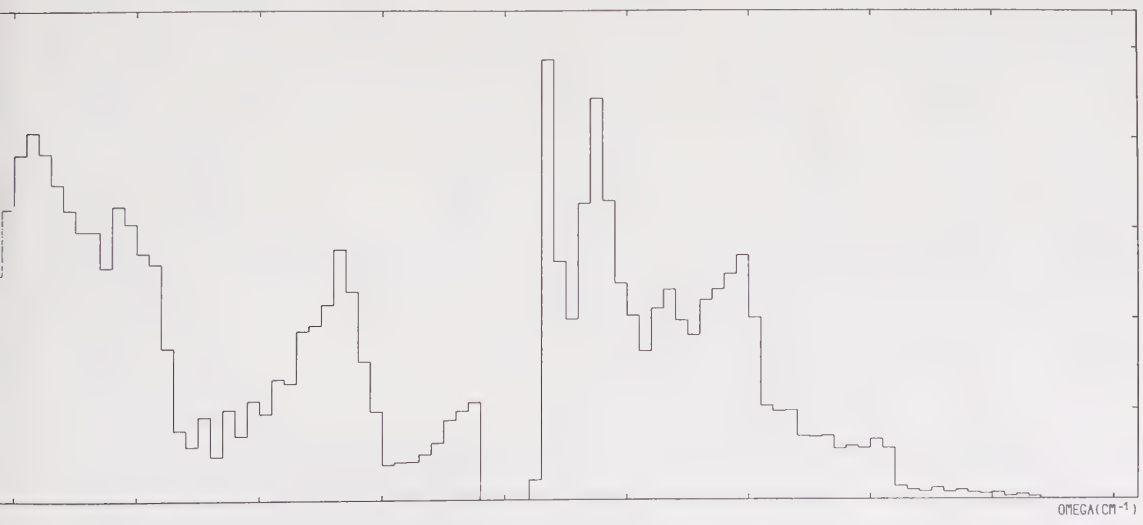


FIG. A 2.4.

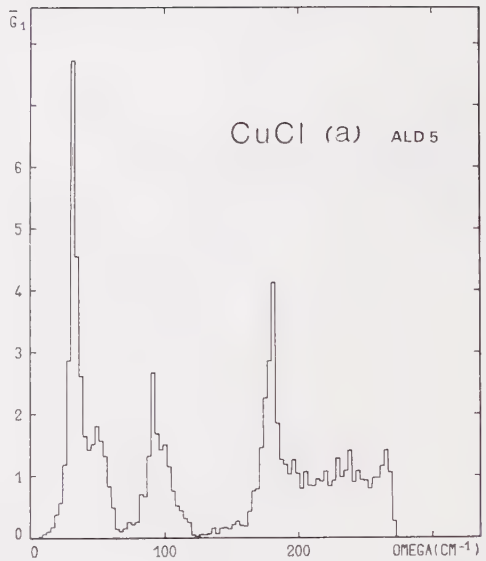


FIG. A 2.5 *a*.

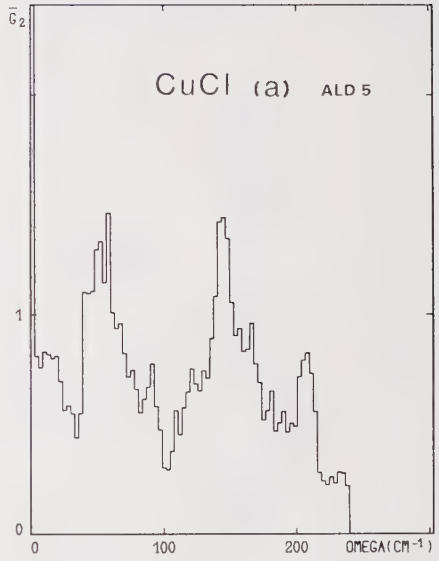


FIG. A 2.5 *b*.

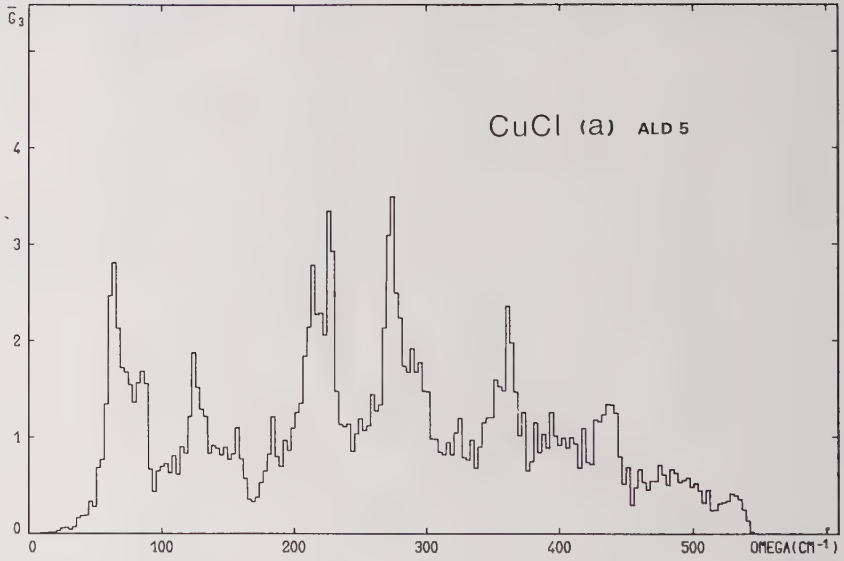


FIG. A 2.5 *c*.

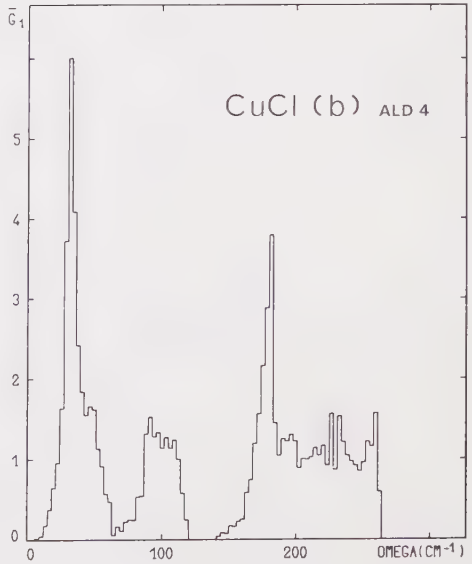


FIG. A 2.6 *a*.

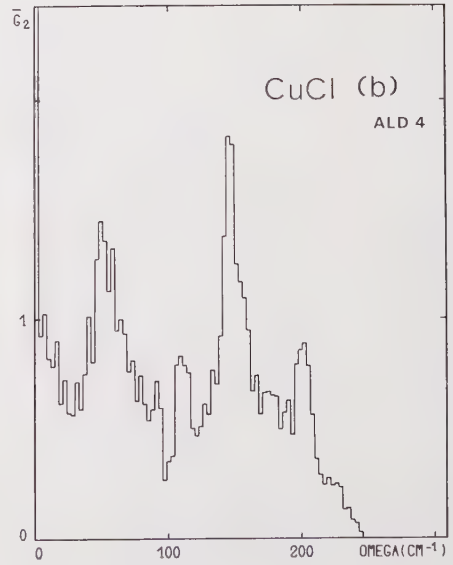


FIG. A 2.6 *b*.

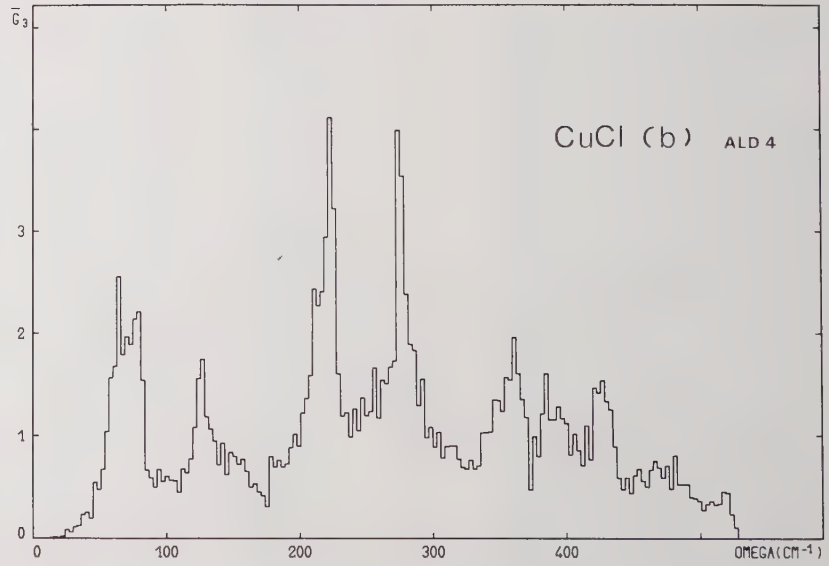


FIG. A 2.6 *c*.

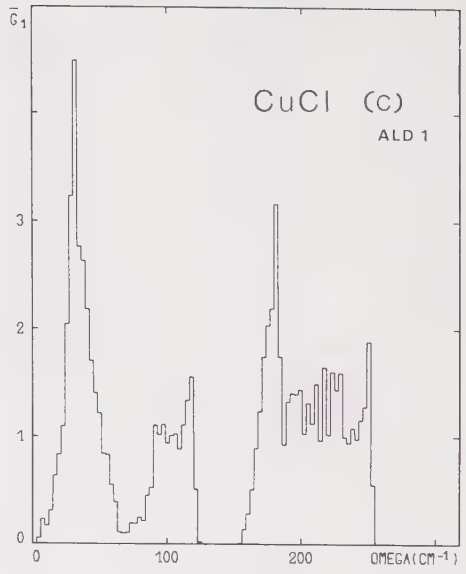


FIG. A 2.7 *a*.

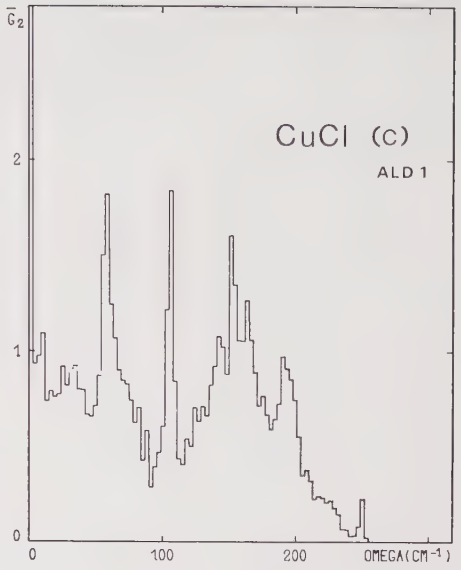


FIG. A 2.7 *b*.

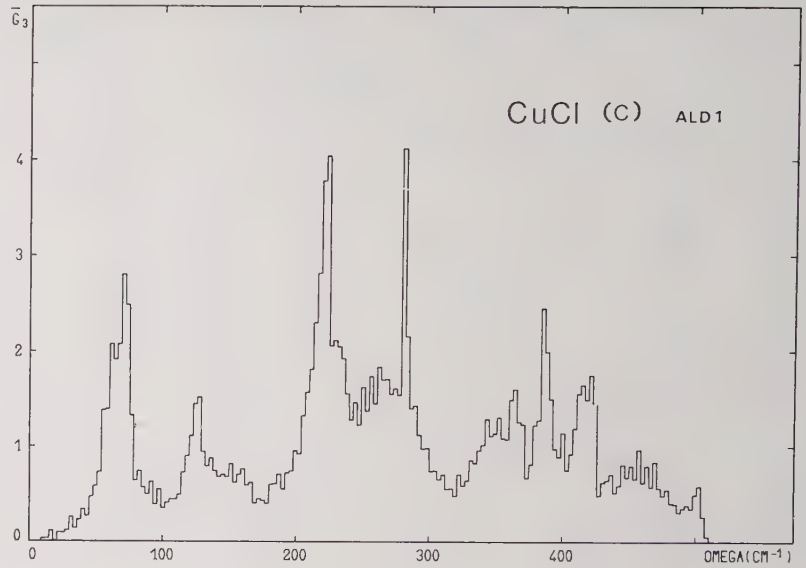


FIG. A 2.7 *c*.

FIG. A2.5-A2.8. — *Densités du spectre des phonons et densités des états à deux phonons, calculées à partir de modèles ALD à 15 paramètres.*

$g_1(\omega)$, *densité du spectre à un phonon ;* $g_2(\omega)$, *densité de combinaisons soustractives ;* $g_3(\omega)$, *densité des modes additifs.*

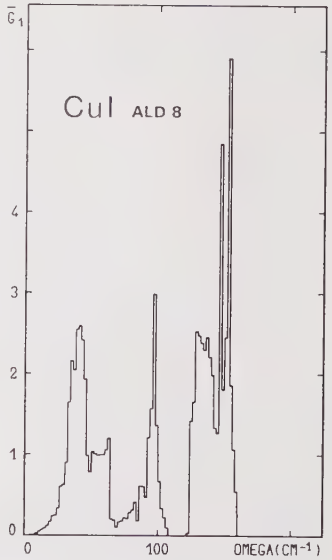


FIG. A 2.8 *a*.

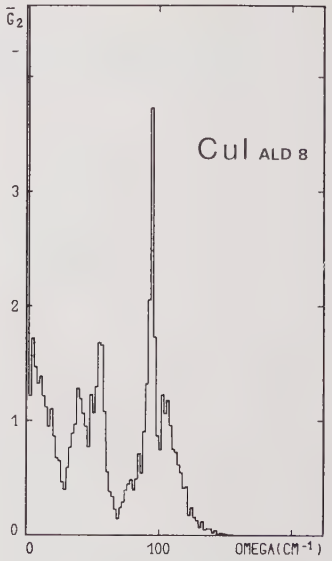


FIG. A 2.8 *b*.

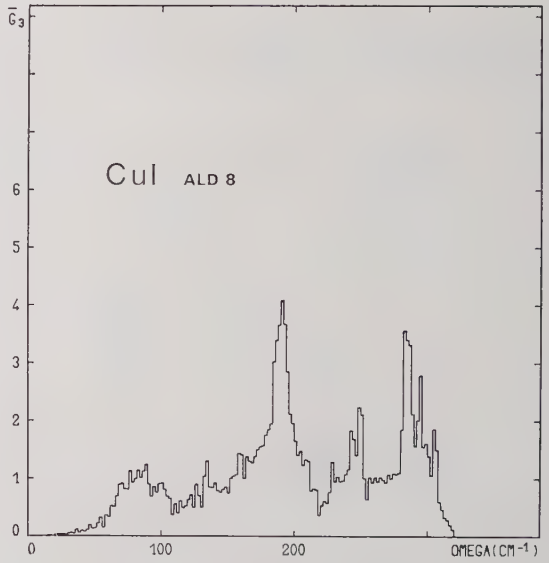


FIG. A 2.8 *c*.

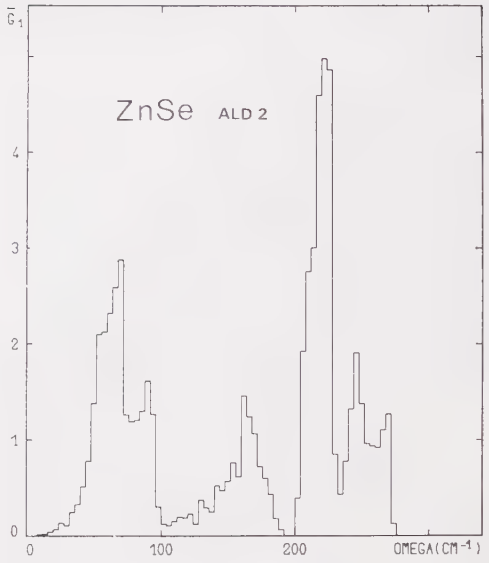


FIG. A 2.9 *a*.

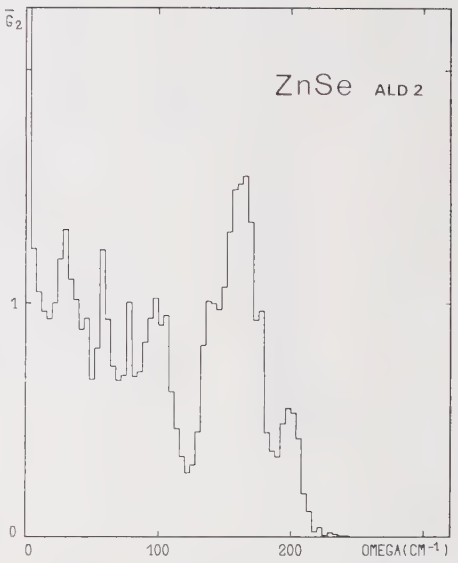


FIG. A 2.9 *b*.

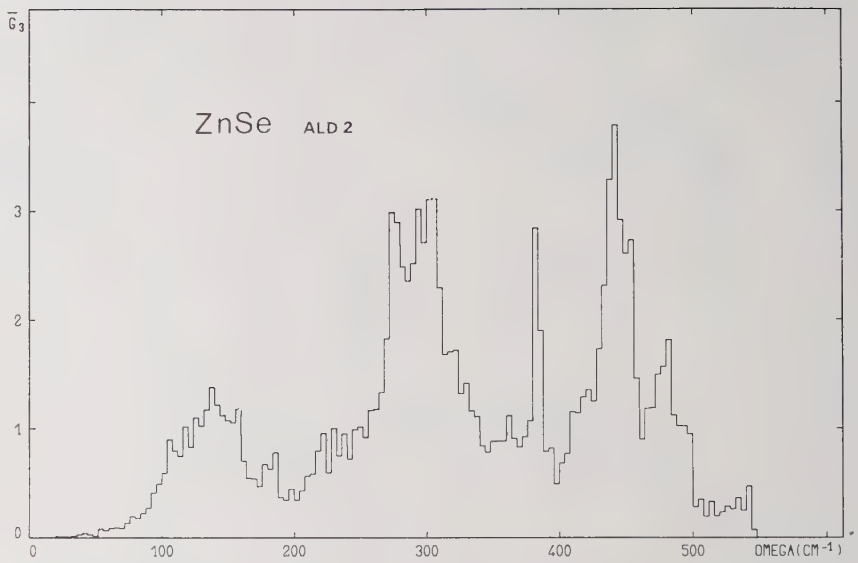


FIG. A 2.9 *c*.

FIG. A 2.9., A 2.10.

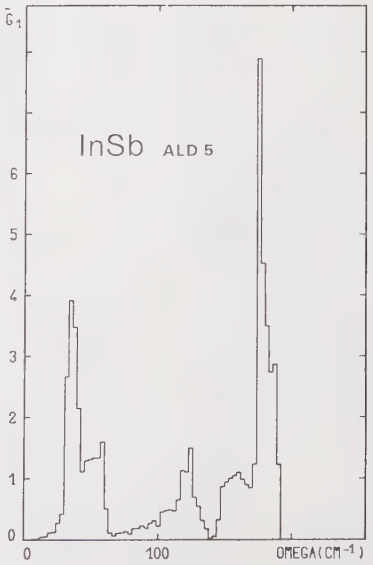


FIG. A 2.10 *a*.

FIG. A 2.10 *b*.

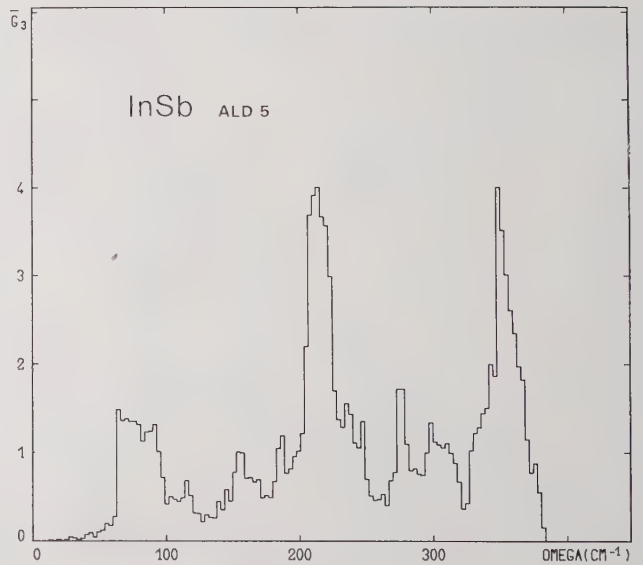


FIG. A 2.10 *c*.

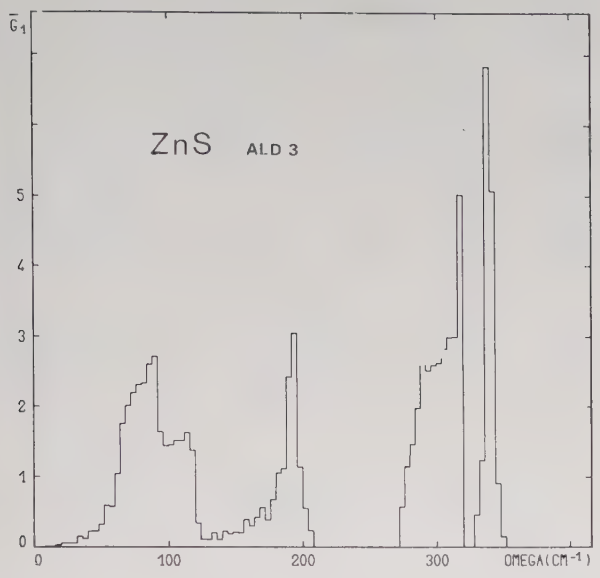


FIG. A 2.11 *a*.

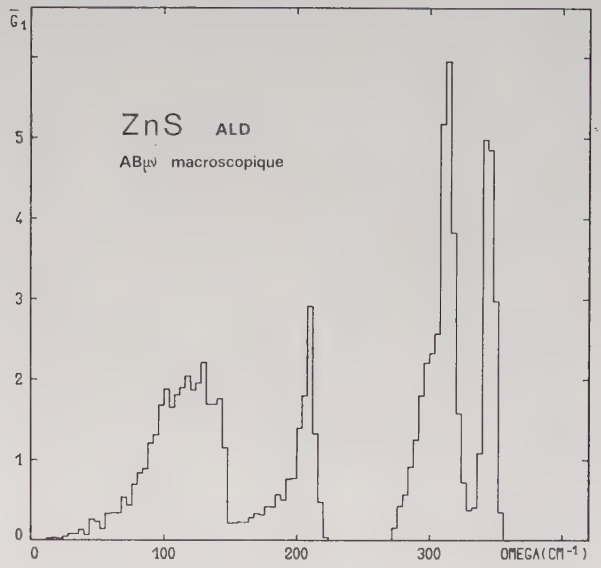


FIG. A 2.11 *b*.

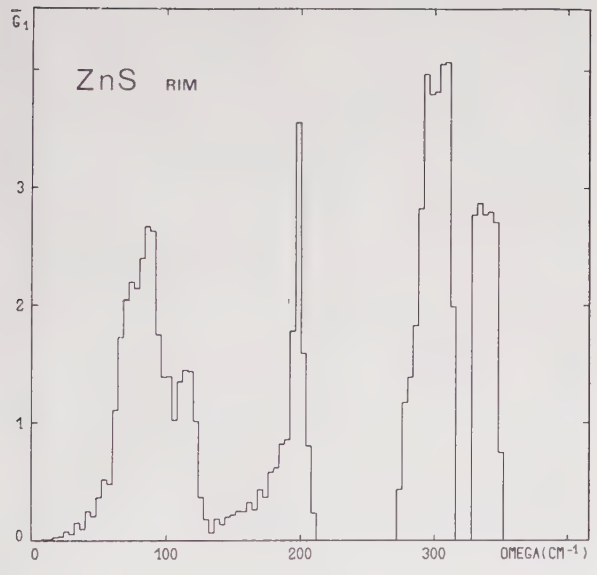


FIG. A 2.11 *c*.

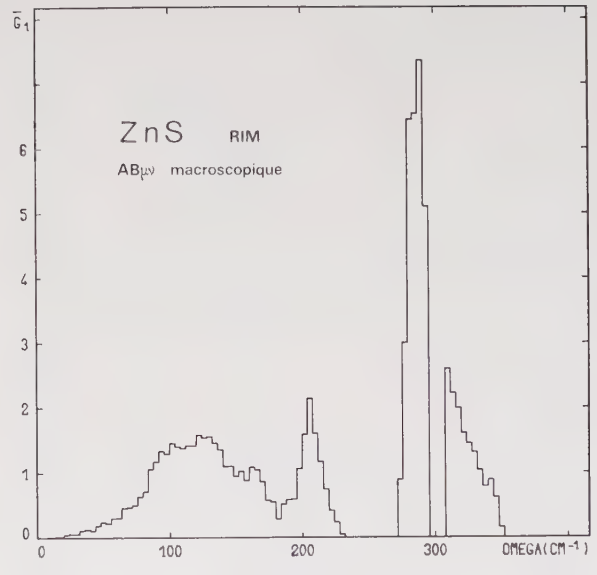


FIG. A 2.11 *d*.

FIG. A 2.11. — *Comparaison de différents calculs de la densité du spectre des phonons dans ZnS : modèle ALD à 15 paramètres, modèle des ions rigides (RIM) à 11 paramètres et modèles macroscopiques, complétés par des suppositions artificielles* $\mu = \nu, \gamma_1 = \alpha_1 = 0$ *(6 paramètres indépendants dans l'ALD, 4 paramètres dans le RIM). Les densités g (ω) de cette figure correspondent aux courbes de dispersion reproduites sur les figures* A 1.1., A 1.11. *et* A 1.21 *b*.

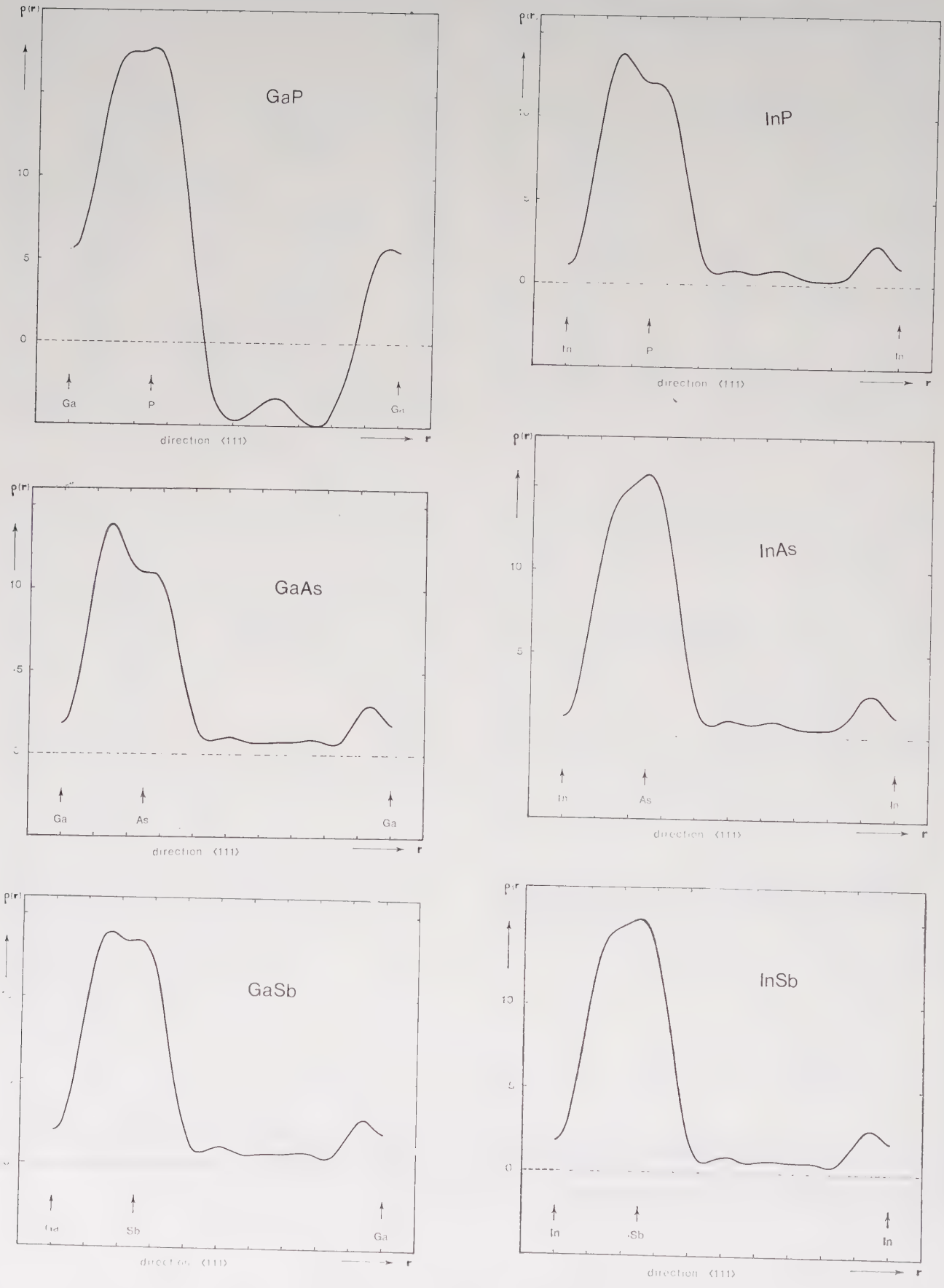
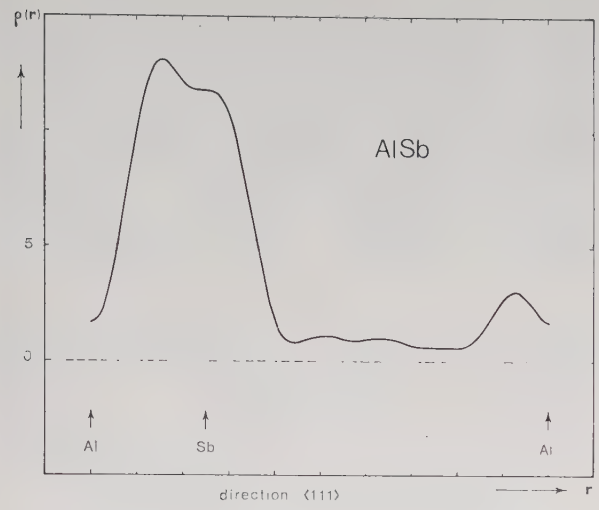
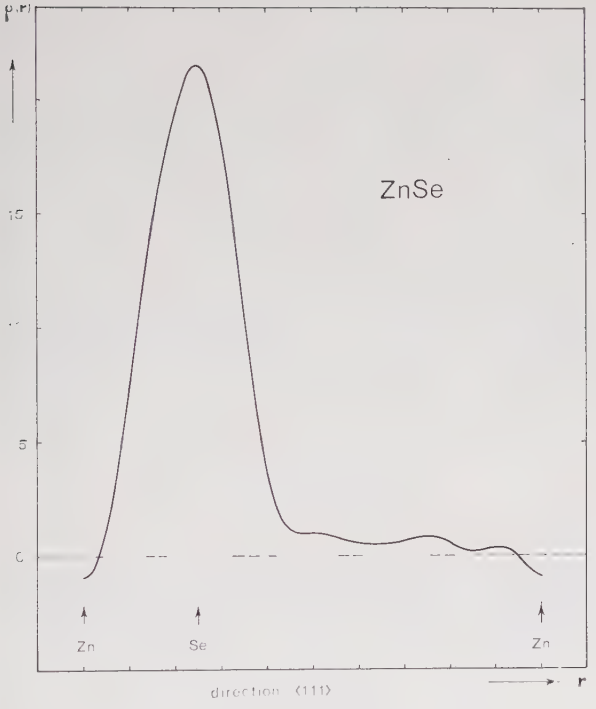
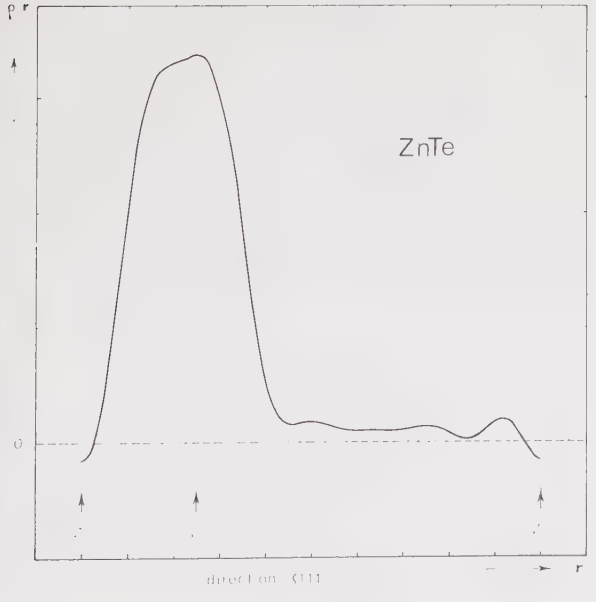
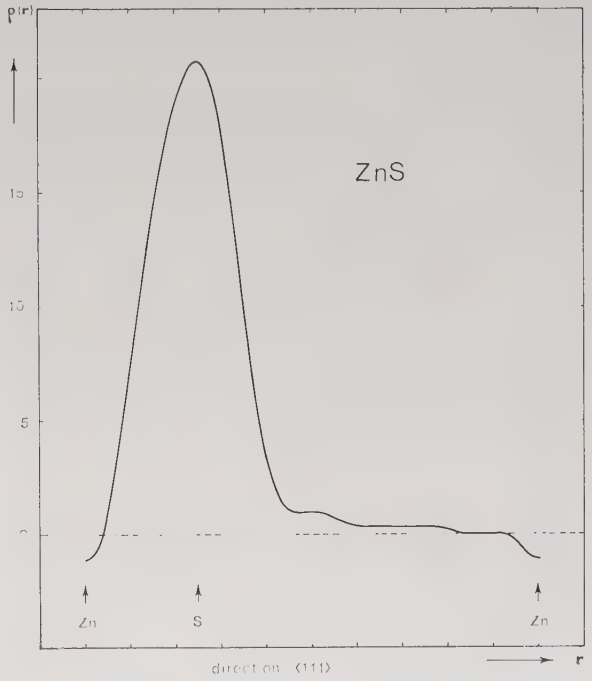


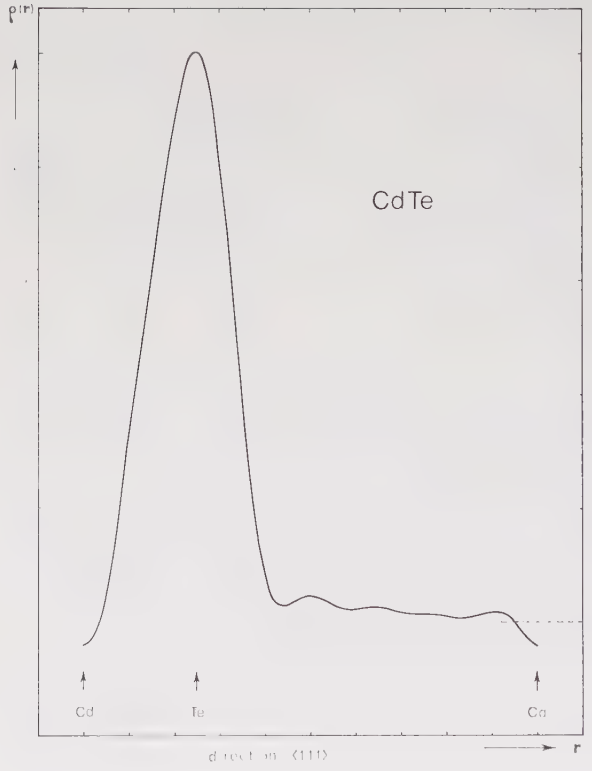
FIG. A 3.1-A 3.11. — *Densités de charge* $\rho(r)$, *calculées à partir de la structure de bandes (éq.* (A 3.1.)), *le long de la direction* ⟨ 1 1 1 ⟩.











NOTE. — Les valeurs négatives de $\rho(\boldsymbol{r})$ qui correspondent au GaP sont dues à une faute d'impression dans le tableau des coefficients de développement (A3.2), publié dans [1]. Selon la communication du Docteur P. K. W. VINSOME, la valeur correcte de $\rho^s(111)$ doit être de — 0,906 au lieu de 1,91 dans [1]. Comme la méthode des pseudopotentiels utilisée dans (A3.1) n'a fourni que les *pseudo*-fonctions d'onde, les valeurs de $\rho(\boldsymbol{r})$ (A3.2) tracées sur les figures A3.1-A3.15 ont la signification de *pseudo*-densités de charge.

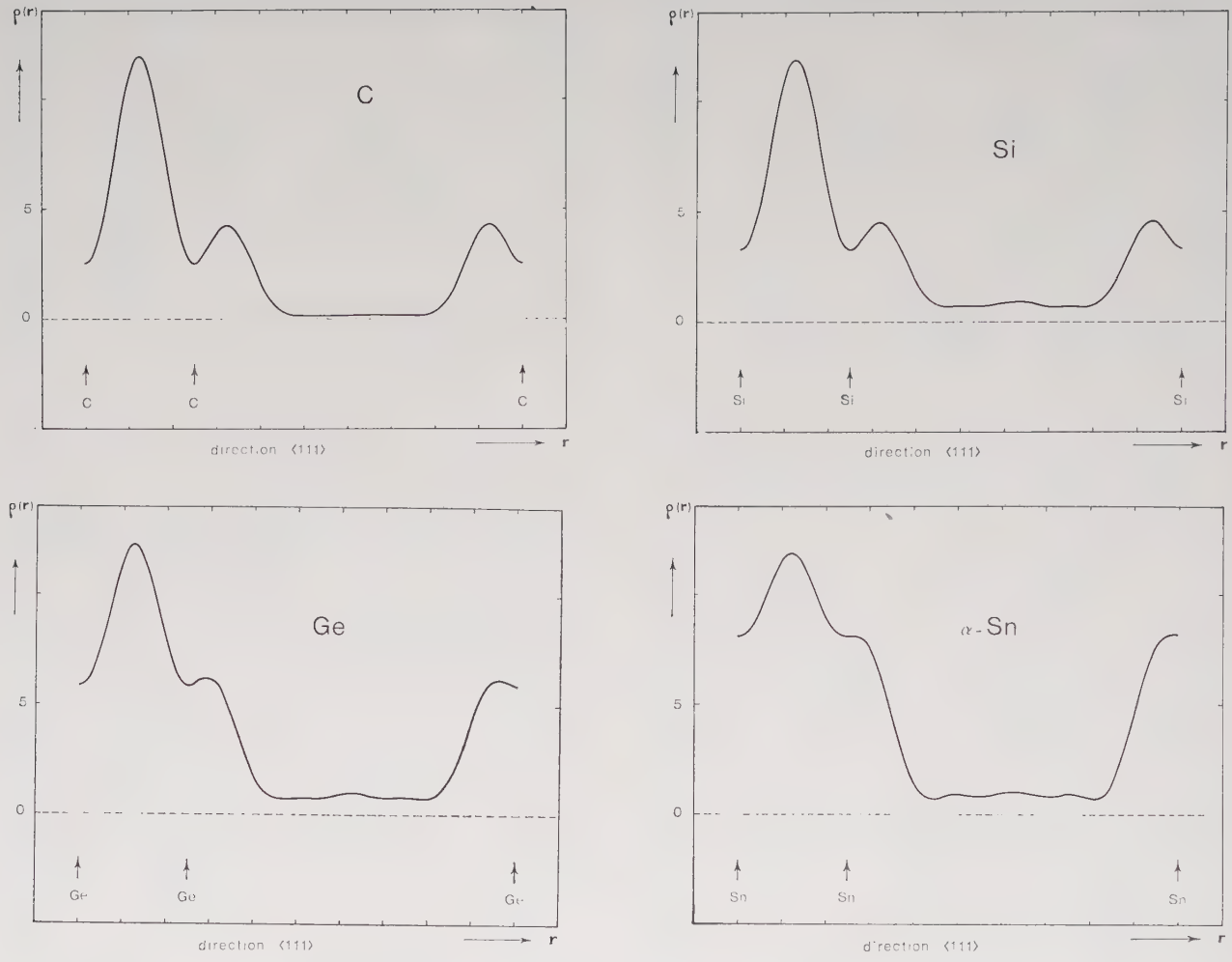


FIG. A 3.12. — A 3.15.

avons essayé plusieurs valeurs du paramètre R et comparé la convergence avec $n = 2, 3, 4, 5$. Un compromis raisonnable entre la précision du résultat et le temps du calcul se trouve à $n = 3$ et avec $R = 3/a$, l'erreur (absolue) des résultats est alors $\leqslant 10^{-5}/\varrho_a$. Pour $\boldsymbol{k} = 0$, nous avons procédé comme dans l'équation (1.9.3). Les résultats du calcul numérique sont présentés dans le tableau A4.1 dont la forme est inspirée par [5].

Pour calculer les dérivations des coefficients de Coulomb par le vecteur d'onde, qui sont nécessaires au chapitre 1.8, il est possible de dériver la formule (A4.1) modifiée par l'équation (1.6.20) pour exprimer $Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$ et de reprendre les sommations [3]. Nous avons préféré effectuer la dérivation numérique de $Q_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$ calculée selon la formule (A4.1). Pour la dérivation numérique, nous utilisons les formules déduites selon [6]

$$h\frac{df(x)}{dx} = \frac{1}{3}f(x+3h) - \frac{3}{2}f(x+2h) + 3f(x+h) - \frac{11}{6}f(x)$$

$$h^2\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{11}{12}f(x+4h) - \frac{14}{3}f(x+3h) + \frac{19}{2}f(x+2h) - \frac{26}{3}f(x+h) + \frac{35}{12}f(x)$$

$$h^2\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = -\frac{1}{2}f(x+2h, y+h) - \frac{1}{2}f(x+h, y+2h) + \frac{1}{2}f(x+2h, y) + \frac{1}{2}f(x, y+2h) + 3f(x+h, y+h) - \frac{5}{2}f(x+h, y) - \frac{5}{2}f(x, y+h) + 2f(x, y)$$

et nous trouvons comme résultats

$$\begin{aligned} p &= +15{,}7985/\varrho_a & u &= +\ 8{,}84/\varrho_a \\ r &= +\ 6{,}398/\varrho_a & v &= +\ 9{,}36/\varrho_a \\ s &= +10{,}581/\varrho_a & w &= +16{,}1/\varrho_a \\ t &= +43{,}45/\varrho_a & z &= +4\pi/3\varrho_a \end{aligned}$$

Les coefficients $p \ldots z$ sont définis par le développement de la matrice $Q(\boldsymbol{k})$, l'équation (A7.4).

RÉFÉRENCES

[1] BORN (M.), HUANG (K.). — *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, 1956.

[2] MARADUDIN (A. A.), MONTROLL (E. W.), WEISS (G. H.), IPATOVA (I. P.). — *Solid State Physics*, Suppl. 3 (Second Edition), Academic Press, New York, London, 1971.

[3] COWLEY (R. A.). — *Acta Cryst.*, 1962, *15*, 687.
[4] CURTIS (A. R.), OSBORNE (M. R.). — Computer Journal, 1966-1967, *9*, 286 ; CURTIS (A. R:) dans : *Numerical Analysis*, An introduction (J. Walsh, éd.), Academic Press, London, New York, 1966, p. 136.
[5] KAPLAN (H.), SULLIVAN (J. J.). — *Phys. Rev.*, 1963, *130*, 120.
[6] TODD (J.). — Numerical Analysis, dans *Handbook of Physics* (E. V. Condon, H. Odishaw, éd.), McGraw-Hill.

* * *

APPENDICE 5

DESCRIPTION ET SYMÉTRIE DE LA STRUCTURE BLENDE

Le présent appendice définit les notations utilisées dans les chapitres 1, 2 et 3 et rassemble les résultats obtenus par divers auteurs. Les équations fondamentales de la dynamique de réseau sont appliquées aux cristaux de la structure blende et prennent ainsi une forme particulière, leur forme générale est donnée dans [1]. Dans tout le présent travail, nous avons cherché à utiliser autant que possible la notation de Maradudin [1, 2]. Pour présenter les résultats qui concernent la symétrie, nous nous sommes basés sur le travail de Maradudin et Vosko [2] et méthodiquement nous avons suivi Warren [3].

A5.1. Cristallographie

Le sulfure de zinc cubique (la blende) est un arrangement régulier des couches tétraédriques dessinées sur la figure A5.1 *a*. Le cube élémentaire, dont l'arête est le paramètre du réseau a, est orienté sur la figure A5.1 *b*. Les translations primitives

$$\boldsymbol{a}_1 = a/2\,(011) \quad , \quad \boldsymbol{a}_2 = a/2\,(101) \quad , \quad \boldsymbol{a}_3 = a/2\,(110) \qquad \text{(A5.1)}$$

définissent le réseau de Bravais comme cubique face centré, la translation générale du réseau est de vecteur $\boldsymbol{x}(l)$:

$$\boldsymbol{x}(l) = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 \qquad \text{(A5.2)}$$

La maille élémentaire, dont le volume est

$$v_a \equiv \boldsymbol{a}_1[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3] = a^3/4 \qquad \text{(A5.3)}$$

contient deux atomes de base, nous plaçons Zn ($\kappa = 1$) à l'origine et S($\kappa = 2$) au nœud $a/4(111)$; la position de l'atome κ dans la maille $l \equiv (l_1, l_2, l_3)$ est donc

$$\boldsymbol{x}(l\kappa) = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{x}(\kappa) \qquad \text{(A5.4)}$$

avec

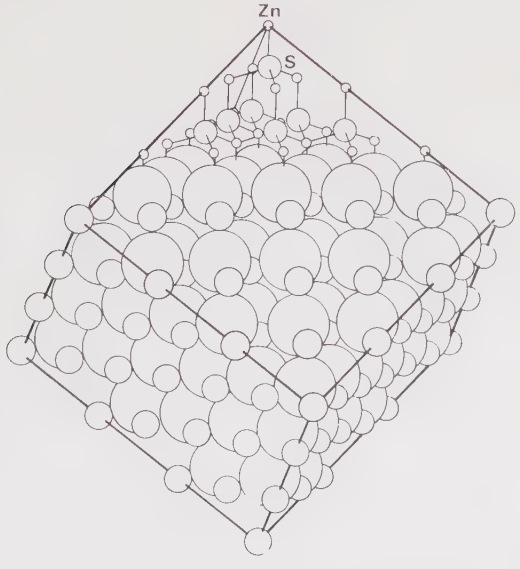
$$\boldsymbol{x}(\kappa) = 0 \qquad \text{pour} \quad \kappa = 1 \qquad \text{(A5.5 } a\text{)}$$
$$\boldsymbol{x}(\kappa) = a/4\,(111) \qquad \text{pour} \quad \kappa = 2 \qquad \text{(A5.5 } b\text{)}$$

Les premiers voisins de l'atome $\kappa = 1$ (à l'origine) sont les 4 atomes $\kappa = 2$ sur les sites $a/4\,(1\,1\,1)$, $a/4\,(1\,\bar{1}\,\bar{1})$, $a/4\,(\bar{1}\,1\,\bar{1})$, $a/4\,(\bar{1}\,\bar{1}\,1)$, ses 6 deuxièmes voisins $\kappa = 1$ se trouvent sur les sites $\pm\,\boldsymbol{a}_i$, $i = 1, 2, 3$. La zone de Wigner-Seitz de l'atome $\kappa = 1$ (à l'origine), c'est-à-dire le volume minimal limité par les plans médiateurs des segments joignant l'atome à ses voisins, est définie par les inégalités

$$\begin{aligned}
x + y + z - 3a/8 &\leqslant 0 & \qquad x + y - a/2 &\leqslant 0\\
x - y - z - 3a/8 &\leqslant 0 & \qquad -x - y - a/2 &\leqslant 0\\
-x + y - z - 3a/8 &\leqslant 0 & \qquad x - y - a/2 &\leqslant 0\\
-x - y + z - 3a/8 &\leqslant 0 & \qquad -x + y - a/2 &\leqslant 0\\
x + z - a/2 &\leqslant 0 & \qquad y + z - a/2 &\leqslant 0\\
-x - z - a/2 &\leqslant 0 & \qquad -y - z - a/2 &\leqslant 0\\
x - z - a/2 &\leqslant 0 & \qquad y - z - a/2 &\leqslant 0\\
-x + z - a/2 &\leqslant 0 & \qquad -y + z - a/2 &\leqslant 0
\end{aligned} \qquad \text{(A5.6)}$$

et son volume est

$$v_{\text{W.S}} = a^3/8 \qquad \text{(A5.7)}$$



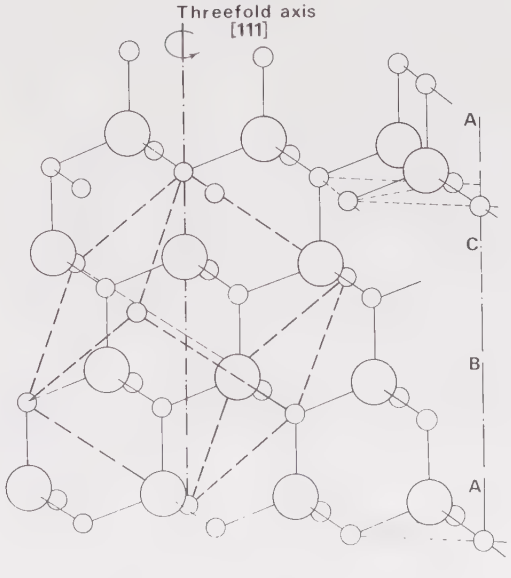


FIG. A 5.1. — *Arrangement des couches tétraédriques dans la blende (selon la réf. [4], p. 308-311).*

De façon analogue, l'intérieur de la zone de W. S. autour de l'atome $\kappa = 2$ (sur le site $a/4$ (111)) est défini par les inégalités suivantes

$$\begin{aligned}
-x-y-z+3a/8 &\leqslant 0 & x+y-a &\leqslant 0\\
x+y-z-5a/8 &\leqslant 0 & -x-y &\leqslant 0\\
x-y+z-5a/8 &\leqslant 0 & x-y-a/2 &\leqslant 0\\
-x+y+z-5a/8 &\leqslant 0 & -x+y-a/2 &\leqslant 0\\
x+z-a &\leqslant 0 & y+z-a &\leqslant 0\\
-x-z &\leqslant 0 & -y-z &\leqslant 0\\
x-z-a/2 &\leqslant 0 & y-z-a/2 &\leqslant 0\\
-x+z-a/2 &\leqslant 0 & -y+z-a/2 &\leqslant 0
\end{aligned} \qquad \text{(A5.8)}$$

La symétrie de la structure blende a déjà été traitée dans de nombreux travaux [5, 19, 23], où elle a servi à l'étude de la structure de bandes électroniques et à la dynamique de réseau. Dans un cas général, le groupe d'espace d'un cristal donné est composé des opérations $\{\mathbf{S} \mid \boldsymbol{v}(\mathrm{S}) + \boldsymbol{x}(m)\}$, où $\mathbf{S}$ est transformation représentée par une matrice 3×3 (rotation propre ou impropre), $\boldsymbol{x}(m)$ une translation de réseau (A5.2) et $\boldsymbol{v}(\mathrm{S})$ une translation non primitive. Un vecteur $\boldsymbol{x}(l\kappa)$ soumis à une telle transformation devient

$$\{\mathbf{S} \mid \boldsymbol{v}(\mathrm{S}) + \boldsymbol{x}(m)\}\,\boldsymbol{x}(l\kappa) = \mathbf{S}\boldsymbol{x}(l\kappa) + \boldsymbol{v}(\mathrm{S}) + \boldsymbol{x}(m) \equiv \boldsymbol{x}(\mathrm{LK}) \qquad \text{(A5.9)}$$

(voir [1], éq. (2.1.22)). Dans la structure blende, le groupe de symétrie est particulièrement simple, car il est symorphique, les translations non primitives $\boldsymbol{v}(\mathrm{S})$ sont toutes nulles. Le groupe d'espace T_d^2 (ou F $\bar{4}$ 3 m) est le produit direct du groupe des translations du réseau (A5.2) et du groupe ponctuel T_d formé par les opérations S.

Les axes et les plans de symétrie qui définissent les 24 opérations du T_d sont indiqués sur la figure A5.2, les matrices $\mathbf{S}$ utilisées dans (A5.9) sont résumées dans le tableau A5.1. Nous avons comparé dans le tableau A5.2 les notations des opérations de symétrie utilisées par les différents auteurs. La table de multiplication du groupe T_d est reproduite dans le tableau A5.3, en utilisant la notation de Slater [14] ; on s'aperçoit que les éléments R_5, R_{14} ($= \mathrm{C}_3'$, σ_1) peuvent être choisis comme générateurs du groupe. La décomposition du T_d en classes apparaît dans la table des caractères, qui est reproduite dans le tableau A5.4. Il est facile d'établir que les matrices $\mathbf{S}$ (tableau A5.1) forment une repré-

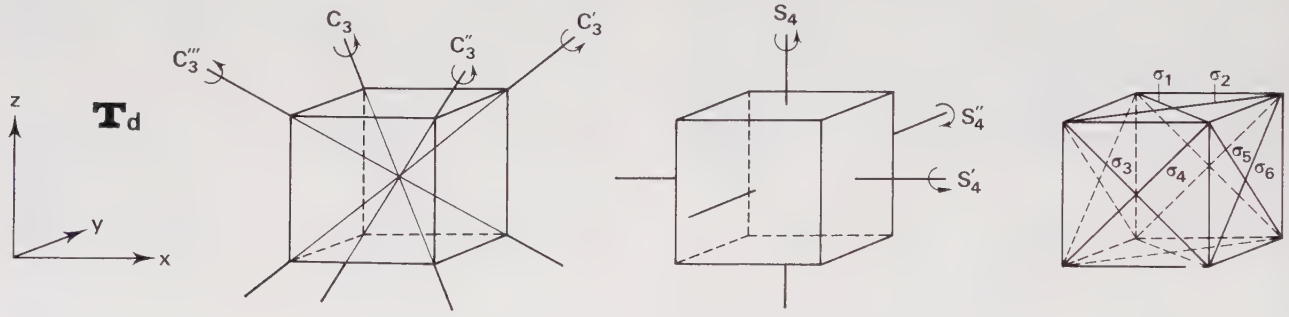


FIG. A 5.2. — *Opérations de symétrie du groupe T_d*
(Les réflexions rotatives S_4 signifient les rotations C_4 suivies de réflexion dans le plan perpendiculaire à l'axe).

TABLEAU A5.1

Représentation $\mathbf{S}$ *ou* Γ_{15} *ou* F_2 *ou* (x, y, z) *du groupe* T_d.

$$\mathbf{S}(\mathrm{C}_3) = \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3^2) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3') = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3'^2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{S}(\mathrm{C}_3'') = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3''^2) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3''') = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{C}_3'''^2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{S}(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\sigma_3) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\sigma_4) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{S}(\sigma_5) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\sigma_6) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4^2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{S}(\mathrm{S}_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4'^2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4'^3) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix};$$

$$\mathbf{S}(\mathrm{S}_4'') \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4''^2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{S}_4''^3) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S}(\mathrm{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

TABLEAU A5.2

Opérations de symétrie du groupe T_d, suivant la notation des différents auteurs.

Fig. A5.2	Int. (*a*)	Slater (*b*)	Warren (*c*)	WW (*d*)	McW (*e*)	Kovalev (*g*)	Hurley (*f*)	(111)-R(111) (*h*)	S du tableau A5.1 ou F_2(R) $(S)_{1i}$	$(S)_{2i}$	$(S)_{3i}$	χ(R)
E	$x\ y\ z$	R_1	1	1	E	h_1	e	0	1 0 0	0 1 0	0 0 1	3
C_3	$\bar{y}\ z\ \bar{x}$	R_{10}	3[$\bar{1}$ 1 1]	7	$C_3^{\bar{x}yz}$	h_7	$C_3^{(7)}$	(2 0 2)	0 $\bar{1}$ 0	0 0 1	$\bar{1}$ 0 0	0
C_3^2	$\bar{z}\ \bar{x}\ y$	R_6	3[1 $\bar{1}$ $\bar{1}$]	12	$C_3^{\bar{x}\bar{y}z}$	h_{12}	$C_3^{(3)}$	(2 2 0)	0 0 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0 0	0 1 0	0
C_3'	$z\ x\ y$	R_5	3[1 1 1]	9	C_3^{xyz}	h_9	$C_3^{(4)}$	0	0 0 1	1 0 0	0 1 0	0
$C_3'^2$	$y\ z\ x$	R_9	3[$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$]	5	$C_3^{\bar{x}\bar{y}z}$	h_5	$C_3^{(8)}$	0	0 1 0	0 0 1	1 0 0	0
C_3''	$\bar{y}\ \bar{z}\ x$	R_{11}	3[1 $\bar{1}$ 1]	8	$C_3^{\bar{x}yz}$	h_8	$C_3^{(5)}$	(2 2 0)	0 $\bar{1}$ 0	0 0 $\bar{1}$	1 0 0	0
$C_3''^2$	$z\ \bar{x}\ \bar{y}$	R_7	3[$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$]	10	$C_3^{x\bar{y}z}$	h_{10}	$C_3^{(2)}$	(0 2 2)	0 0 1	$\bar{1}$ 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0
C_3'''	$\bar{z}\ x\ \bar{y}$	R_8	3[$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1]	11	$C_3^{xy\bar{z}}$	h_{11}	$C_3^{(1)}$	(2 0 2)	0 0 $\bar{1}$	1 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0
$C_3'''^2$	$y\ \bar{z}\ \bar{x}$	R_{12}	3[1 1 $\bar{1}$]	6	$C_3^{xy\bar{z}}$	h_6	$C_3^{(6)}$	(0 2 2)	0 1 0	0 0 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0 0	0
σ_1	$\bar{y}\ \bar{x}\ z$	R_{24}	$\bar{2}$[1 1 0]	40	σ^{xy}	h_{40}	IC_2^f	(2 2 0)	0 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 0	0 0 1	1
σ_2	$y\ x\ z$	R_{23}	$\bar{2}$[1 $\bar{1}$ 0]	37	$\sigma^{\bar{x}y}$	h_{37}	IC_2^e	0	0 1 0	1 0 0	0 0 1	1
σ_3	$\bar{z}\ y\ \bar{x}$	R_{22}	$\bar{2}$[1 0 1]	47	σ^{zx}	h_{47}	IC_2^d	(2 0 2)	0 0 $\bar{1}$	0 1 0	$\bar{1}$ 0 0	1
σ_4	$z\ y\ x$	R_{21}	$\bar{2}$[$\bar{1}$ 0 1]	45	$\sigma^{z\bar{x}}$	h_{45}	IC_2^c	0	0 0 1	0 1 0	1 0 0	1
σ_5	$x\ \bar{z}\ \bar{y}$	R_{20}	$\bar{2}$[0 1 1]	42	σ^{yz}	h_{42}	IC_2^b	(0 2 2)	1 0 0	0 0 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$ 0	1
σ_6	$x\ z\ y$	R_{19}	$\bar{2}$[0 1 $\bar{1}$]	41	$\sigma^{\bar{y}z}$	h_{41}	IC_2^a	0	1 0 0	0 0 1	0 1 0	1
S_4	$y\ \bar{x}\ \bar{z}$	R_{18}	$\bar{4}$[0 0 1]	38	$\bar{S}_4^z$	h_{38}	IC_4^z	(0 2 2)	0 1 0	$\bar{1}$ 0 0	0 0 $\bar{1}$	— 1
S_4^2	$\bar{x}\ \bar{y}\ z$	R_4	2[0 0 1]	4	C_2^z	h_4	C_2^z	(2 2 0)	$\bar{1}$ 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0 0 1	— 1
S_4^3	$\bar{y}\ x\ \bar{z}$	R_{17}	$\bar{4}$[0 0 $\bar{1}$]	39	S_4^z	h_{39}	IC_4^{-z}	(2 0 2)	0 $\bar{1}$ 0	1 0 0	0 0 $\bar{1}$	— 1
S_4'	$\bar{x}\ z\ \bar{y}$	R_{14}	$\bar{4}$[1 0 0]	43	$\bar{S}_4^x$	h_{43}	IC_4^x	(2 0 2)	$\bar{1}$ 0 0	0 0 1	0 $\bar{1}$ 0	— 1
$S_4'^2$	$x\ \bar{y}\ \bar{z}$	R_2	2[1 0 0]	2	C_2^x	h_2	C_2^x	(0 2 2)	1 0 0	0 $\bar{1}$ 0	0 0 $\bar{1}$	— 1
$S_4'^3$	$\bar{x}\ \bar{z}\ y$	R_{13}	$\bar{4}$[$\bar{1}$ 0 0]	44	S_4^x	h_{44}	IC_4^{-x}	(2 2 0)	$\bar{1}$ 0 0	0 0 $\bar{1}$	0 1 0	— 1
S_4''	$z\ \bar{y}\ x$	R_{16}	$\bar{4}$[0 1 0]	48	$\bar{S}_4^y$	h_{48}	IC_4^y	(2 2 0)	0 0 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$ 0	1 0 0	— 1
$S_4''^2$	$\bar{x}\ y\ \bar{z}$	R_3	2[0 1 0]	3	C_2^y	h_3	C_2^y	(2 0 2)	$\bar{1}$ 0 0	0 1 0	0 0 $\bar{1}$	— 1
$S_4''^3$	$z\ \bar{y}\ \bar{x}$	R_{15}	$\bar{4}$[0 $\bar{1}$ 0]	46	S_4^y	h_{46}	IC_4^{-y}	(0 2 2)	0 0 1	0 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 0	— 1

(*a*) Réf. [20] : résultat de l'opération $\mathbf{S}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$; (*b*) réf. [14]. Il est tenu compte de la convention $R\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\mathbf{R}^{-1}\boldsymbol{r})$; (*c*) Notation inspirée par la réf. [3] : $\bar{n}[abc]$ signifie la rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe $[abc]$, suivie d'*inversion* dans l'origine ; (*d*) Worlton, Warren, réf. [21] ; (*e*) Mc Weeny, réf. [11] ; (*f*) Hurley, réf. [15] ; (*g*) Kovalev, réf. [13] ; (*h*) La connaissance du facteur $a/4(111)$-$Ra/4(111)$ sera nécessaire pour la construction de la représentation $\mathbf{T}(\boldsymbol{k}, R)$, éq. (A5.37).

sentation irréductible F_2 du T_d. Nous avons aussi présenté dans le tableau A5.4 les caractères de certains sous-groupes du T_d, qui nous serviront ultérieurement. Dans les notations du tableau A5.4, nous comparons trois systèmes de notations qui sont actuellement utilisés pour la dénomination des représentations irréductibles : notation spectroscopique [22], BSW [5, 8] et notation de Kovalev [13] (1).

Le réseau réciproque est défini par les translations primitives de vecteurs $\boldsymbol{b}_j$ tels que :

$$\boldsymbol{a}_i\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \qquad \text{(A5.10)}$$

(1) Le tableau comparatif de Krauzman [17] nous a servi de guide dans tous les cas ambigus.

TABLEAU A5.3

Table de multiplication du groupe T_d, selon la référence [14], *p.* 373 *et répartition du T_d en classes. (La table indique k lorsque $R_i R_j = R_k$. Pour la signification des R_k, voir tableau A5.2).*

i \ j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2	2	1	4	3	7	8	5	6	12	11	10	9	14	13	21	22	24	23	20	19	15	16	18	17
3	3	4	1	2	8	7	6	5	10	9	12	11	20	19	16	15	23	24	14	13	22	21	17	18
4	4	3	2	1	6	5	8	7	11	12	9	10	19	20	22	21	18	17	13	14	16	15	24	23
5	5	8	6	7	9	12	10	11	1	4	2	3	18	24	14	20	16	22	23	17	19	13	21	15
6	6	7	5	8	11	10	12	9	4	1	3	2	17	23	20	14	21	15	24	18	13	19	16	22
7	7	6	8	5	12	9	11	10	2	3	1	4	23	17	13	19	22	16	18	24	20	14	15	21
8	8	5	7	6	10	11	9	12	3	2	4	1	24	18	19	13	15	21	17	23	14	20	22	16
9	9	11	12	10	1	3	4	2	5	7	8	6	22	15	24	17	20	13	21	16	23	18	19	14
10	10	12	11	9	3	1	2	4	8	6	5	7	21	16	18	23	13	20	22	15	17	24	14	19
11	11	9	10	12	4	2	1	3	6	8	7	5	15	22	23	18	14	19	16	21	24	17	13	20
12	12	10	9	11	2	4	3	1	7	5	6	8	16	21	17	24	19	14	15	22	18	23	20	13
13	13	14	19	20	16	15	22	21	24	23	18	17	2	1	8	7	9	10	4	3	6	5	11	12
14	14	13	20	19	22	21	16	15	17	18	23	24	1	2	6	5	12	11	3	4	8	7	10	9
15	15	22	16	21	18	23	17	24	20	13	19	14	9	11	3	1	6	8	12	10	2	4	7	5
16	16	21	15	22	24	17	23	18	13	20	14	19	10	12	1	3	7	5	11	9	4	2	6	8
17	17	23	24	18	14	20	19	13	22	16	15	2	7	6	9	12	4	1	8	5	10	11	3	2
18	18	24	23	17	20	14	13	19	15	21	22	16	8	5	11	10	1	4	7	6	12	9	2	3
19	19	20	13	14	21	22	15	16	23	24	17	18	3	4	7	8	11	12	1	2	5	6	9	10
20	20	19	14	13	15	16	21	22	18	17	24	23	4	3	5	6	10	9	2	1	7	8	12	11
21	21	16	22	15	23	18	24	17	19	14	20	13	12	10	4	2	8	6	9	11	1	3	5	7
22	22	15	21	16	17	24	18	23	14	19	13	20	11	9	2	4	5	7	10	12	3	1	8	6
23	23	17	18	24	19	13	14	20	21	15	16	22	6	7	10	11	2	3	5	8	9	12	1	4
24	24	18	17	23	13	19	20	14	16	22	21	15	5	8	12	9	3	2	6	7	11	10	4	1

TABLEAU A5.4

Table de caractères du T_d et de certains de ses sous-groupes (selon les réf. [5, 8, 17, 22]*). Notations de BSW, spectroscopique et de Kovalev.*

$T_d \equiv T_{192}$			E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γ_1	A_1	τ^1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	τ^2	1	1	1	− 1	− 1
Γ_{12}	E	τ^3	2	− 1	2	0	0
Γ_{15}	F_2; x, y, z	τ^4	3	0	− 1	1	− 1
Γ_{25}	F_1	τ^5	3	0	− 1	− 1	1

$D_{2d} \equiv T_{136}$			R_1 E	R_2 ; $R_{14}, R_{13}; R_3$, C_2	R_4 ; R_{19}, $2S_4$	R_{20} $2C_2'$	$2\sigma_d'$
X_1	A_1	τ^1	1	1	1	1	1
X_4	A_2	τ^2	1	1	1	− 1	− 1
X_2	B_1	τ^3	1	1	− 1	1	− 1
X_3	B_2 ; z	τ^4	1	1	− 1	− 1	1
X_5	E ; x, y	τ^5	2	− 2	0	0	0

$C_s \equiv T_{118}$				R_1 E	R_{19} ou R_{23} σ
Π_1	U_1 S_1 K_1 Σ_1	A′ ; x, y	τ^1	1	1
Π_2	U_2 S_2 K_2 Σ_2	A″ ; z	τ^2	1	− 1

$C_{3v} \equiv T_{191}$				R_1 E	R_5, R_9 ; R_{19}, R_{21}, R_{23} $2C_3$ $3\sigma_v$
L_1	Λ_1	A_1 ; z	τ^1	1	1
L_2	Λ_2	A_2	τ^2	1	− 1
L_3	Λ_3	E ; x, y	τ^3	2	0

$C_{2v} \equiv T_{126}$			R_1 E	R_2 C_2	R_{19} σ	R_{20} σ′
Δ_1	A_1 ; z	τ^1	1	1	1	1
Δ_3	B_2 ; y	τ^3	1	− 1	1	− 1
Δ_2	A_2	τ^2	1	1	− 1	− 1
Δ_4	B_1 ; x	τ^4	1	− 1	− 1	1

$S_4 \equiv T_{117}$			E	S_4	C_2	S_4^3
W_1	A	τ^1	1	1	1	1
W_2	B ; z	τ^3	1	− 1	1	− 1
W_3	E ; $x + iy$	τ^2	1	i	− 1	$-i$
W_4		τ^4	1	$-i$	− 1	i

$C_2 \equiv T_3$			R_1 E	R_3 C_2
Z_1	A ; z	τ^1	1	1
Z_2	B ; x, y	τ^2	1	− 1

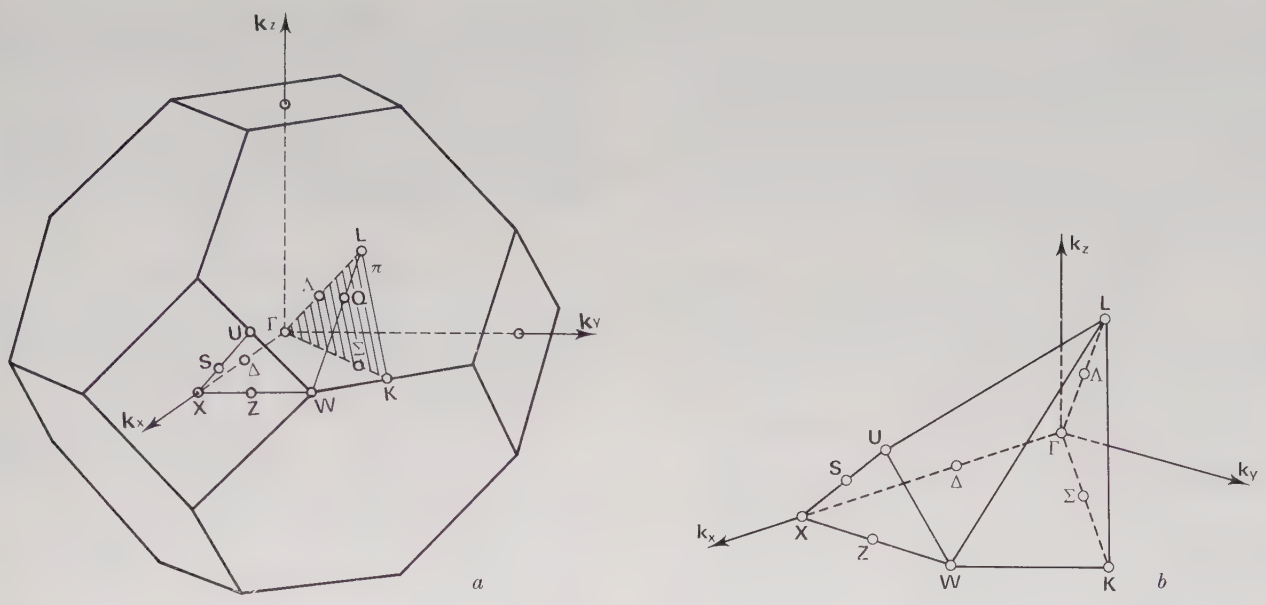


FIG. A 5.3. — *Première zone de Brillouin et sa partie irréductible pour la structure blende (selon Réf.* [17] *et* [23]*).*

TABLEAU A5.5

Symétrie de l'espace réciproque pour la structure blende.

Point, ligne, plan		$\boldsymbol{k}$ typique		Groupe ponctuel du vecteur $\boldsymbol{k}$		Vecteurs $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\tau}$ équivalents à $\boldsymbol{k}$	n (*b*)	Étoile $\boldsymbol{k}$	m (*c*)	N (*d*)
BSW	Kovalev			$G_0(\boldsymbol{k})$	h (*a*)					
Γ	$\boldsymbol{k}_{11}$	(000)		T_d	24		1	(0, 0, 0)	1	1
X	$\boldsymbol{k}_{10}$	$2\pi/a(100)$	$=(\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_3)/2$	D_{2d}	8	$2\pi/a(\bar{1}00)$	2	$2\pi/a(100)$, (010), (001)	3	6
L	$\boldsymbol{k}_9$	$2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$	$=(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_3)/2$	C_{3v}	6	$2\pi/a(-1/2, -1/2, -1/2)$	2	$\pi/a(111)$, $(\bar{1}\,\bar{1}\,1)$, $(\bar{1}\,1\,\bar{1})$, $(1\,\bar{1}\,\bar{1})$	4	8
K	$\boldsymbol{k}_4$	$2\pi/a(3/4, 3/4, 0)$	$=(3\boldsymbol{b}_1+3\boldsymbol{b}_2+6\boldsymbol{b}_3)/8$	C_s	2		1	4 combinaisons $3\pi/2a(\pm1, \pm1, 0)$ et leurs permutations cycliques	12	12
W	$\boldsymbol{k}_8$	$2\pi/a(1, 1/2, 0)$	$=(\boldsymbol{b}_1+2\boldsymbol{b}_2+3\boldsymbol{b}_3)/4$	S_4	4	$2\pi/a(-1, 1/2, 0)$, $(0, -1/2, 1)$, $(0, -1/2, -1)$	4	$\pi/a(2, \pm1, 0)$, (2, 0, ±1), (1,2,0), (1,0,2)	6	24
U	$\boldsymbol{k}_4$	$2\pi/a(1, 1/4, 1/4)$	$=(2\boldsymbol{b}_1+5\boldsymbol{b}_2+5\boldsymbol{b}_3)/8$	C_s	2	$2\pi/a(-1, 1/4, 1/4)$	2	4 combinaisons $\pi/2a(4, \pm1, \pm1)$ et leurs permutations cycliques	12	24
Δ	$\boldsymbol{k}_6$	$(\xi, 0, 0)$	$\xi \in (0, 2\pi/a)$	C_{2v}	4		1	$(\pm\xi, 0, 0)$, $(0, \pm\xi, 0)$, $(0, 0, \pm\xi)$	6	6
Λ	$\boldsymbol{k}_5$	(ξ, ξ, ξ)	$\xi \in (0, \pi/a)$	C_{3v}	6		1	(ξ, ξ, ξ), $(\xi, -\xi, -\xi)$, $(-\xi, \xi, -\xi)$, $(-\xi, -\xi, \xi)$	4	4
Σ	$\boldsymbol{k}_4$	$(\xi, \xi, 0)$	$\xi \in (0, 3\pi/2a)$	C_s	2		1	4 combinaisons $(\pm\xi, \pm\xi, 0)$ et leurs permutations cycliques	12	12
Q	$\boldsymbol{k}_3$	$(2\pi/a-\xi, \pi/a, \xi)$	$\xi \in (0, \pi/a)$	C_1	1	$(-\xi, -\pi/a, -2\pi/a+\xi)$	2	4 combinaisons $(2\pi/a-\xi, \pm\pi/a, \pm\xi)$ et leurs permutations cycliques	12	24
S	$\boldsymbol{k}_4$	$(2\pi/a, \xi, \xi)$	$\xi \in (0, \pi/2a)$	C_s	2	$(-2\pi/a, \xi, \xi)$	2	4 combinaisons $(2\pi/a, \pm\xi, \pm\xi)$ et leurs permutations cycliques	12	24
Z	$\boldsymbol{k}_7$	$(2\pi/a, \xi, 0)$	$\xi \in (0, \pi/a)$	C_2	2	$(-2\pi/a, \xi, 0)$	2	$(2\pi/a, \pm\xi, 0)$, $(2\pi/a, 0, \pm\xi)$ et leurs permutations cycliques	12	24
Π	$\boldsymbol{k}_2$	$(\xi_1+\xi_3, \xi_1+\xi_3, \xi_3)$	$\xi_1 \in (0, 3\pi/2a)$, $\xi_3 \in (0, \pi/a)$	C_s	2		1	$(\pm(\xi_1+\xi_3), \pm(\xi_1+\xi_3), \xi_3)$ et leurs permutations cycliques	12	12

(*a*) h = ordre du groupe $G_0(\boldsymbol{k})$; (*b*) n = nombre de vecteurs $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{\tau}$ dans la 1re Z. B., équivalents à $\boldsymbol{k}$; (*c*) m = nombre de bras de l'étoile $\boldsymbol{k}$: (*d*) N = nombre de vecteurs R$\boldsymbol{k}$ différents, générés par T_d ; on doit trouver nm = N, hm = 24.

donc

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi/a(111), \quad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi/a(1\bar{1}1), \quad \boldsymbol{b}_3 = 2\pi/a(11\bar{1}) \quad \text{(A5.11)}$$

et le vecteur général du réseau réciproque est

$$\boldsymbol{\tau}(h) = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3 \qquad \text{(A5.12)}$$

Le volume de la maille élémentaire dans l'espace réciproque est égal à

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot [\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3] = 32(\pi/a)^3 = v_{BZ} \qquad \text{(A5.13)}$$

où v_{BZ} est le volume de la première zone de Brillouin. Celle-ci (fig. A5.3 *a*) est délimitée par les plans

$$\pm k_x \pm k_y \pm k_z - 3\pi/a = 0 \quad \text{(8 plans différents)} \qquad \text{(A5.14)}$$

$$k_x \pm 2\pi/a = 0, \quad k_y \pm 2\pi/a = 0, \quad k_z \pm 2\pi/a = 0 \quad (3 \times 2 \text{ plans différents})$$

Par application des 24 opérations du T_d, la zone de Brillouin peut être obtenue à partir de sa partie irréductible, indiquée sur la figure A5.3 *b* et dont l'intérieur est défini par les inégalités

$$\begin{aligned} &0 \leqslant k_x, k_y, k_z \leqslant 2\pi/a \\ &\quad k_x + k_y + k_z - 3\pi/a \leqslant 0 \\ &0 \leqslant k_x - k_y \\ &0 \leqslant k_y - k_z \end{aligned} \qquad \text{(A5.15)}$$

Sur la figure A5.3, nous avons marqué les points de haute symétrie dans l'espace réciproque. Dans le tableau A5.5, nous résumons leurs coordonnées, définissons les étoiles $\{\boldsymbol{k}\}$ et représentons les groupes (ponctuels) $G_0(\boldsymbol{k})$ du vecteur $\boldsymbol{k}$ [1].

Leurs caractères sont donnés dans le tableau A5.4. Les relations de compatibilité se trouvent, par exemple, dans [6], nous reproduisons leur représentation graphique [17] sur la figure A5.4.

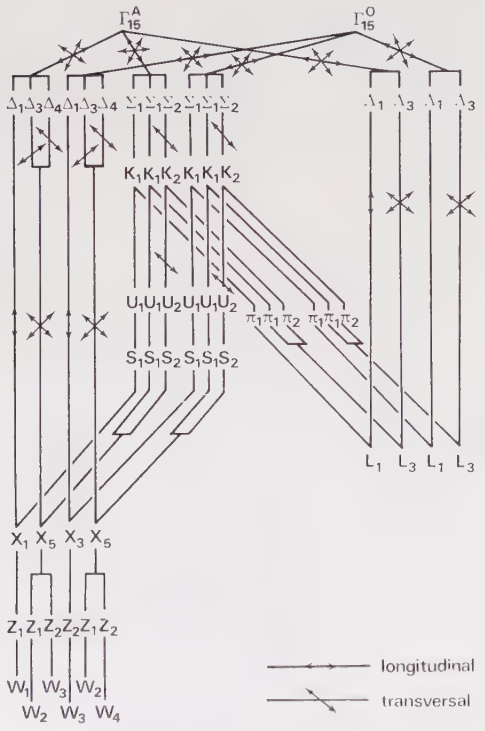


FIG. A 5.4. — *Relations de compatibilité dans la structure blende (selon* KRAUZMAN, *Réf.* [17]*). Origine sur l'atome le plus léger.*

A5.2. **Dynamique de réseau**

En supposant que l'énergie potentielle Φ du cristal soit une fonction des positions instantanées des atomes, nous définissons les constantes de forces par :

$$\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = \frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha(l\kappa)\partial u_\beta(l'\kappa')}\Big|_0 \qquad \text{(A5.16 a)}$$

Dans l'approximation harmonique

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\sum_{l\kappa\alpha l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa') \qquad \text{(A5.16 b)}$$

L'indice 0 indique que la dérivée seconde doit être évaluée à la position d'équilibre ; le coefficient $-\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ est égal à la composante α de la force qui agit sur l'atome $(l\kappa)$ lorsque l'atome $(l'\kappa')$ est déplacé d'une unité dans la direction β :

$$F_\alpha(l\kappa) = -\sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')u_\beta(l'\kappa') \qquad \text{(A5.17)}$$

Comme l'énergie potentielle est invariante par les opérations de symétrie $\{\mathbf{S} \mid \boldsymbol{v}(S) + \boldsymbol{x}(m)\}$, la loi de transformation des constantes de forces s'écrit

$$\Phi_{\alpha\beta}(LK, L'K') = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu}S_{\beta\nu}\Phi_{\mu\nu}(l\kappa, l'\kappa') \qquad \text{(A5.18)}$$

les (LK) étant reliés aux $(l\kappa)$ par l'équation (A5.9). Dans le cas le plus simple où

$$\{\mathbf{S} \mid \boldsymbol{v}(S) + \boldsymbol{x}(m)\} = \{\mathbf{E} \mid \boldsymbol{x}(m)\}$$

nous trouvons

$$\Phi_{\alpha\beta}(l + m, \kappa; l' + m, \kappa') = \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \qquad \text{(A5.19)}$$

et en appliquant les diverses opérations $\{\mathbf{S} \mid \mathbf{0}\}$ du groupe T_d aux constantes de forces, nous trouvons que l'interaction entre premiers voisins dans la blende est caractérisée par les paramètres du type

$$\Phi(\mathbf{0}, 1; \mathbf{0}, 2) \equiv \Phi(Zn, S) = \begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix} \qquad \text{(A5.20 a)}$$

De la même façon, nous trouvons que les constantes de forces entre deuxièmes voisins ont la symétrie suivante :

$$\Phi(\mathbf{0}, 1; a/2(110), 1) \equiv \Phi(Zn, Zn) = \begin{bmatrix} C_1 & D_1 & E_1 \\ D_1 & C_1 & E_1 \\ -E_1 & -E_1 & F_1 \end{bmatrix} \qquad \text{(A5.20 b)}$$

[1] Le groupe (ponctuel) $G_0(\boldsymbol{k})$ du vecteur $\boldsymbol{k}$ est composé des parties rotationnelles R des opérations $\{\mathbf{R} \mid \boldsymbol{v}(R) + \boldsymbol{x}(m)\}$ du groupe d'espace, telles que $R\boldsymbol{k}$ soit égale à $\boldsymbol{k}$ ou à un vecteur équivalent $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{\tau}$. L'étoile $\{\boldsymbol{k}\}$ est définie comme ensemble des vecteurs $R\boldsymbol{k}$ non équivalents, qui sont générés par les opérations R du groupe ponctuel du cristal.

$$\Phi(\mathbf{0}, 2\,;\, a/2(110), 2) \equiv \Phi(S, S) = \begin{bmatrix} C_2 & D_2 & -E_2 \\ D_2 & C_2 & -E_2 \\ E_2 & E_2 & F_2 \end{bmatrix} \qquad (A5.20\,c)$$

Les 10 paramètres A ... F_2, définis par (A5.20) (1), ne sont limités que par la symétrie de réseau et nous les appelons aussi les paramètres des forces généralisées ou tensorielles. Leur forme (A5.20) satisfait automatiquement les conditions d'invariance du réseau par translation et rotation du cristal en tant que corps rigide. En appliquant (A5.18) aux matrices (A5.20), nous trouvons les constantes de forces pour toutes les paires des premiers et deuxièmes voisins. Ceux qui sont

TABLEAU A5.6

Constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa\,;\,l'\kappa')$ pour la structure blende (paramètres généralisés, paramètres tensoriels).

l	κ κ'	$\Phi(0\kappa,\, l\kappa')$
(0 0 0)	1 1	$\begin{bmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_1 & 0 \\ 0 & 0 & K_1 \end{bmatrix}$
(0 0 0)	2 2	$\begin{bmatrix} K_2 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_2 \end{bmatrix}$
(0 0 0) (0 0 0)	1 2 2 1	$\begin{bmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 1\ 0)$ $a/2(\bar1\ \bar1\ 0)$	2 1 1 2	$\begin{bmatrix} A & B & -B \\ B & A & -B \\ -B & -B & A \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 0\ 1)$ $a/2(\bar1\ 0\ \bar1)$	2 1 1 2	$\begin{bmatrix} A & -B & B \\ -B & A & -B \\ B & -B & A \end{bmatrix}$
$a/2(0\ 1\ 1)$ $a/2(0\ \bar1\ \bar1)$	2 1 1 2	$\begin{bmatrix} A & -B & -B \\ -B & A & B \\ -B & B & A \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 1\ 0)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & D_1 & E_1 \\ D_1 & C_1 & E_1 \\ -E_1 & -E_1 & F_1 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 0\ 1)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & E_1 & D_1 \\ -E_1 & F_1 & -E_1 \\ D_1 & E_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ 1\ 1)$	1 1	$\begin{bmatrix} F_1 & -E_1 & -E_1 \\ E_1 & C_1 & D_1 \\ E_1 & D_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ \bar1\ 0)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & -D_1 & -E_1 \\ -D_1 & C_1 & E_1 \\ E_1 & -E_1 & F_1 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 0\ \bar1)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & -E_1 & -D_1 \\ E_1 & F_1 & -E_1 \\ -D_1 & E_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ 1\ \bar1)$	1 1	$\begin{bmatrix} F_1 & E_1 & -E_1 \\ -E_1 & C_1 & -D_1 \\ E_1 & -D_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ \bar1\ 0)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & D_1 & -E_1 \\ D_1 & C_1 & -E_1 \\ E_1 & E_1 & F_1 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ 0\ \bar1)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & -E_1 & D_1 \\ E_1 & F_1 & E_1 \\ D_1 & -E_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ \bar1\ \bar1)$	1 1	$\begin{bmatrix} F_1 & E_1 & E_1 \\ -E_1 & C_1 & D_1 \\ -E_1 & D_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ 1\ 0)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & -D_1 & E_1 \\ -D_1 & C_1 & -E_1 \\ -E_1 & E_1 & F_1 \end{bmatrix}$

l	κ κ'	$\Phi(0\kappa,\, l\kappa')$
$a/2(\bar1\ 0\ 1)$	1 1	$\begin{bmatrix} C_1 & E_1 & -D_1 \\ -E_1 & F_1 & E_1 \\ -D_1 & -E_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ \bar1\ 1)$	1 1	$\begin{bmatrix} F_1 & -E_1 & E_1 \\ E_1 & C_1 & -D_1 \\ -E_1 & -D_1 & C_1 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 1\ 0)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & D_2 & -E_2 \\ D_2 & C_2 & -E_2 \\ E_2 & E_2 & F_2 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 0\ 1)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & -E_2 & D_2 \\ E_2 & F_2 & E_2 \\ D_2 & -E_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ 1\ 1)$	2 2	$\begin{bmatrix} F_2 & E_2 & E_2 \\ -E_2 & C_2 & D_2 \\ -E_2 & D_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ \bar1\ 0)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & -D_2 & E_2 \\ -D_2 & C_2 & -E_2 \\ -E_2 & E_2 & F_2 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 0\ \bar1)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & E_2 & -D_2 \\ -E_2 & F_2 & E_2 \\ -D_2 & -E_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ 1\ \bar1)$	2 2	$\begin{bmatrix} F_2 & -E_2 & E_2 \\ E_2 & C_2 & -D_2 \\ -E_2 & -D_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ \bar1\ 0)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & D_2 & E_2 \\ D_2 & C_2 & E_2 \\ -E_2 & -E_2 & F_2 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ 0\ \bar1)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & E_2 & D_2 \\ -E_2 & F_2 & -E_2 \\ D_2 & E_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ \bar1\ \bar1)$	2 2	$\begin{bmatrix} F_2 & -E_2 & -E_2 \\ E_2 & C_2 & D_2 \\ E_2 & D_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(1\ 1\ 0)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & -D_2 & E_2 \\ -D_2 & C_2 & E_2 \\ E_2 & -E_2 & F_2 \end{bmatrix}$
$a/2(\bar1\ 0\ 1)$	2 2	$\begin{bmatrix} C_2 & -E_2 & -D_2 \\ E_2 & F_2 & -E_2 \\ -D_2 & E_2 & C_2 \end{bmatrix}$
$a/2(0\ \bar1\ 1)$	2 2	$\begin{bmatrix} F_2 & E_2 & -E_2 \\ -E_2 & C_2 & -D_2 \\ E_2 & -D_2 & C_2 \end{bmatrix}$

$K_1 = -4A - 8C_1 - 4F_1$;
$K_2 = -4A - 8C_2 - 4F_2$.

(1) Dans les définitions (A5.20 *b*), (A5.20 *c*), nous avons choisi les signes $\pm$ de telle façon qu'il suffit d'écrire, $C_1 = C_2$, $D_1 = -D_2$, $E_1 = -E_2$, $F_1 = F_2$, pour obtenir les constantes de force de la structure diamant.

indépendants dans le sens de l'équation (A5.19)* sont résumés dans le tableau A5.6.

La matrice dynamique $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$ est définie par :

$$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = (M_1 M_2)^{-1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \times \exp\left[-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}(l\kappa) - \boldsymbol{x}(l'\kappa'))\right] \quad (A5.21)$$

$C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k})$ est hermitienne

$$C_{\beta\alpha}(\kappa'\kappa \mid \boldsymbol{k}) = C^*_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) \quad (A5.22)$$

donc ses valeurs propres sont réelles :

$$\sum_{\kappa'\beta} C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) w_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) = \omega_j^2(\boldsymbol{k}) w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.23)$$

En résolvant pour un $\boldsymbol{k}$ donné le système des équations (A5.23), nous obtenons les fréquences propres $\omega_j(\boldsymbol{k})$ du mode qui correspond à la branche j ($j = 1, 2, \ldots r$) des courbes de dispersion. Les vecteurs propres peuvent être choisis de manière à satisfaire les relations d'orthogonalité et de clôture :

$$\sum_{\kappa\alpha} w^*_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j') = \delta_{jj'} \quad (A5.24\,a)$$

$$\sum_{j} w^*_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = \delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\kappa\kappa'} \quad (A5.24\,b)$$

Les déplacements $u_\alpha(l\kappa)$, qui correspondent au $j^{\text{ième}}$ mode de vibration de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$, s'écrivent en termes d'ondes progressives :

$$u_\alpha(l\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = M_\kappa^{-1/2} w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \exp\left[-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(l\kappa)\right] \quad (A5.25)$$

qui entraînent l'accroissement de l'énergie (A5.16 *b*) de la maille élémentaire

$$W(l \mid \boldsymbol{k}j) \equiv \tfrac{1}{N}\Delta\Phi/N = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha\kappa'\beta} w^*_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) w_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.26)$$

Parallèlement à la matrice dynamique $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$ (éq. (A5.21)), nous utilisons aussi la matrice dynamique $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$ définie par :

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) \equiv (M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \times \exp\left[-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}(l) - \boldsymbol{x}(l'))\right] \quad (A5.27)$$

$\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$ est reliée à $\mathbf{C}(\boldsymbol{k})$ par la transformation

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) = \exp\left(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(\kappa)\right) C_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) \exp\left(-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(\kappa')\right) \quad (A5.28)$$

Les vecteurs propres $e_\alpha(\kappa \mid kj)$ du $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$ sont déterminés par l'équation

$$\sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) e_\beta(\kappa' \mid \boldsymbol{k}j) = \omega_j^2(\boldsymbol{k}) e_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.29)$$

et sont reliés aux $\boldsymbol{w}(\boldsymbol{k}j)$ par la formule

$$e_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) = \exp\left(+i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}(\kappa)\right) w_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.30)$$

Les relations d'orthogonalité et de clôture (A5.24) sont les mêmes pour les $\boldsymbol{e}$ que pour les $\boldsymbol{w}$.

Étant donné que

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid -\boldsymbol{k}) = D^*_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) \quad (A5.31)$$

nous avons

$$\omega_j^2(-\boldsymbol{k}) = \omega_j^2(\boldsymbol{k}) \quad (A5.32)$$
$$\boldsymbol{e}^*(-\boldsymbol{k}j) = e^{i\varphi}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}j)$$

pour les $\boldsymbol{k}$, où les solutions de (A5.29) ne sont pas dégénérées. Nous choisissons $e^{i\varphi} = +1$ (en accord avec Maradudin [1] et Born-Huang [24] et en désaccord avec Leibfried [25], qui choisit $e^{i\varphi} = -1$), donc

$$e^*_\alpha(\kappa \mid -\boldsymbol{k}j) = e_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.33)$$

Par continuité, nous étendons la validité de (A5.32) aussi aux $\boldsymbol{k}$ avec $\omega_j^2(\boldsymbol{k})$ dégénérées. Dans ces cas-là, nous choisissons les vecteurs propres de telle façon que les combinaisons « arbitraires » de ces $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{k}j')$, qui correspondent au même $\omega_j^2(\boldsymbol{k})$, conservent (A5.33).

La symétrie par translation de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\tau}) = D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) \quad (A5.34)$$

implique la même symétrie pour ses valeurs propres et ses vecteurs propres :

$$\omega_j(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{\tau}) = \omega_j(\boldsymbol{k}) \quad (A5.35\,a)$$
$$e_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k} + \boldsymbol{\tau}, j) = e_\alpha(\kappa \mid \boldsymbol{k}j) \quad (A5.35\,b)$$

La symétrie du cristal par rotation se traduit par relation d'invariance de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$:

$$\mathbf{D}(\boldsymbol{k}) = \mathbf{T}^{-1}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R})\,\mathbf{D}(\boldsymbol{k})\,\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R}) \quad (A5.36)$$

Ici R signifie les opérations du groupe (ponctuel), $G_0(\boldsymbol{k})$ du vecteur $\boldsymbol{k}$ et les matrices $\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R})$

$$T_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}, \mathrm{R}) = R_{\alpha\beta}\,\delta(\kappa, F_0(\kappa', \mathrm{R}))\exp\left(i\boldsymbol{k}[\boldsymbol{x}(\kappa) - \mathbf{R}\boldsymbol{x}(\kappa')]\right) \quad (A5.37)$$

forment une *représentation avec multiplicateurs* du $G_0(\boldsymbol{k})$:

$$\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R}_i)\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R}_j) = \varphi(\boldsymbol{k}, \mathrm{R}_i, \mathrm{R}_j)\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R}_i\mathrm{R}_j) \quad (A5.38)$$

Nous avons utilisé la notation

$$\mathrm{K} = F_0(\kappa, \mathrm{S}) \quad (A5.39)$$

pour les K, κ reliés par (A5.9).

Dans les groupes symorphiques, les multiplicateurs $\varphi(\boldsymbol{k}, \mathrm{R}_i, \mathrm{R}_j)$ sont tous égaux à 1 et dans la structure blende $F_0(\kappa, \mathrm{S}) = \kappa$ pour tous les $\mathrm{S} \in T_d$; par conséquent, les matrices $\mathbf{T}$

$$T_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}, \mathrm{R}) = R_{\alpha\beta}\delta_{\kappa\kappa'} \exp\left(i\boldsymbol{k}[\boldsymbol{x}(\kappa) - \mathbf{R}\boldsymbol{x}(\kappa)]\right) \quad (A5.40)$$

forment une représentation *ordinaire* du groupe $G_0(\boldsymbol{k})$. Les facteurs $\boldsymbol{x}(2) - \mathbf{R}\boldsymbol{x}(2)$ sont évalués dans le tableau A5.2, ainsi que les $\mathbf{R}$ (la représentation $F_2(\mathrm{R})$) et ses caractères $\chi^{(F_2)}(\mathrm{R})$. A l'aide du tableau A5.4, nous calculons la décomposition

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,;\,\mathrm{R})\mathbf{U} = \sum_\lambda n_\lambda \tau^{(\lambda)}(\mathrm{R}) \quad (A5.41)$$

TABLEAU A5.7

Décomposition de la représentation $\mathbf{T}(\boldsymbol{k}, \mathrm{R})$ *du* $G_0(\boldsymbol{k})$ *en somme directe des représentations irréductibles. Notations des différents auteurs.*

$\boldsymbol{k}$					
BSW	Kovalev	BSW (*b*)	Kovalev (*d*)	Notation spectroscopique (*c*)	
Γ	k_{11}	$2\Gamma_{15}$	$2\tau^4$	$2F_2$	
X	k_{10}	$X_1 + X_5 + 2X_5$	$\tau^4 + \tau^4 + 2\tau^5$	$A_1 + B_2 + 2E$	
L	k_9	$2L_1 + 2L_3$	$2\tau^1 + 2\tau^3$	$2A_1 + 2E$	
K	k_4	$4K_1 + 2K_2$	$4\tau^1 + 2\tau^2$	$4A' + 2A''$	
W	k_8	$W_1 + 2W_2 + W_3 + 2W_4$	$\tau^1 + 2\tau^3 + \tau^2 + 2\tau^4$		
U	k_4	$4U_1 + 2U_2$	$4\tau^1 + 2\tau^2$	$4A' + 2A''$	
Δ	k_8	$2\Delta_1 + 2\Delta_3 + 2\Delta_4$	$2\tau^1 + 2\tau^3 + 2\tau^4$	$2A_1 + 2B_2 + 2B_1$	(*a*)
Λ	k_5	$2\Lambda_1 + 2\Lambda_3$	$2\tau^1 + 2\tau^3$	$2A_1 + 2E$	
Σ	k_4	$4\Sigma_1 + 2\Sigma_2$	$4\tau^1 + 2\tau^2$	$4A' + 2A''$	
Q	k_3	$6Q_1$			
S	k_4	$4S_1 + 2S_2$	$4\tau^1 + 2\tau^2$	$4A' + 2A''$	
Z	k_7	$3Z_1 + 3Z_2$	$3\tau^1 + 2\tau^2$	$3A + 3B$	
Π	k_2	$4\Pi_1 + 2\Pi_2$	$4\tau^1 + 2\tau^2$	$4A' + 2A''$	

(*a*) Les représentations Δ_3 et Δ_4 sont dégénérées grâce à la symétrie par renversement du temps ; (*b*) réf. [5] ; (*c*) réf. [22] ; (*d*) réf. [13].

de la représentation $\mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,; \mathrm{R})$ en somme directe des représentations irréductibles $\tau^{(\lambda)}(\mathrm{R})$:

$$n_\lambda = \frac{1}{h} \sum_{\mathrm{R}} \chi^{(\tau)}(\mathrm{R})^* \chi^{(\lambda)}(\mathrm{R}) \qquad \text{(A5.42)}$$

Nous avons résumé dans le tableau A5.7 le résultat de ce calcul pour tous les $\boldsymbol{k}$ qui correspondent aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

En appliquant les opérateurs de projection

$$\mathrm{P}_{ij}^{(\lambda)} = \sum_{\mathrm{R}} \tau_{ij}^{(\lambda)}(\mathrm{R}) \mathbf{T}(\boldsymbol{k}\,; \mathrm{R}) \qquad \text{(A5.43)}$$

sur un vecteur arbitraire de l'espace à dimensions $3r = 6$ nous trouvons les vecteurs symétrisés $\mathbf{E}^{(\lambda)}$ (de la dimension $3r$), qui se transforment selon la ligne i de la représentation irréductible λ. Ils représentent en même temps les vecteurs propres de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$, correspondant aux valeurs propres de la symétrie λ. En prenant soin de choisir les combinaisons orthogonales dans le cas où les fréquences propres sont dégénérées, nous en donnons la liste dans le tableau A5.8.

Pour les points K, W, Δ, Σ, Z, on peut trouver au moins une opération $S_- \in T_d$, telle que

$$\mathbf{S}_-\boldsymbol{k} = -\boldsymbol{k} \qquad \text{(A5.44)}$$

TABLEAU A5.8

Symétrie de vecteurs propres $\mathbf{E}$ *de la matrice dynamique* $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$.

Symétrie	Γ_{15}						X_1	X_3	X_5	X_5	L_1 Λ_1	L_3 Λ_3	L_3 Λ_3	K_1 Σ_1	K_2 Σ_2	W_1	W_2	W_3	W_4	U_1 S_1	U_2 S_2	Δ_1	Δ_3	Δ_4	Z_1	Z_2	Π_1	Π_2
Polarisation							L	L	T	T	L	T	T	—	T	—	—	—	—	—	T	L	T	T	—	—	—	T
$E_x(1)$	a_1	0	0	0	0	0	0	a_2	0	0	a_1	0	$2a_5$	a_1	a_5	0	0	a_4	a_5	a_1	0	a_1	0	0	0	a_4	a_1	a_5
$E_y(1)$	0	a_2	0	0	0	0	0	0	a_3	0	a_1	a_3	$-a_5$	a_1	$-a_5$	0	a_2	0	0	a_2	a_5	0	a_3	a_5	a_1	0	a_1	$-a_5$
$E_z(1)$	0	0	a_3	0	0	0	0	0	0	a_5	a_1	$-a_3$	$-a_5$	a_2	0	0	0	$+ia_4$	$-ia_5$	a_2	$-a_5$	0	a_3	$-a_5$	0	a_5	a_2	0
$E_x(2)$	0	0	0	a_4	0	0	a_1	0	0	0	a_2	0	$2a_6$	a_3	a_6	a_1	a_3	0	0	a_3	0	a_2	0	0	a_2	0	a_3	a_6
$E_y(2)$	0	0	0	0	a_5	0	0	0	0	a_6	a_2	a_4	$-a_6$	a_3	$-a_6$	0	0	0	a_6	a_4	a_6	0	a_4	a_6	0	a_6	a_3	$-a_6$
$E_z(2)$	0	0	0	0	0	a_6	0	0	a_4	0	a_2	$-a_4$	$-a_6$	a_4	0	$-a_1$	$+ia_3$	0	0	a_4	$-a_6$	0	a_4	$-a_6$	a_3	0	a_4	0
			(*a*)						(*a*)			(*a*)											(*a*), (*b*)					

(*a*) et leurs combinaisons linéaires ; (*b*) car Δ_3 et Δ_4 sont dégénérés grâce à la symétrie par renversement du temps.

avec $-\boldsymbol{k}$ non équivalent à $\boldsymbol{k}$. Il faut alors examiner, pour ces points, si la symétrie par renversement du temps n'introduit pas une dégénérescence supplémentaire.

Appelons A l'élément rotationnel de l'ensemble $\{S\_G_0(\boldsymbol{k})\}$. Le critère de Herring [26] classe les représentations irréductibles λ du $G_0(\boldsymbol{k})$ en trois catégories. Pour un groupe symorphique, ce critère s'écrit [1, 2] :

$$\sum_A \chi^{(\lambda)}(A^2) = \begin{cases} h & \dots 1^{re} \text{ catégorie} \\ -h & \dots 2^e \text{ catégorie} \\ 0 & \dots 3^e \text{ catégorie} \end{cases} \qquad (A5.45)$$

h étant l'ordre du groupe $G_0(\boldsymbol{k})$. C'est seulement si λ tombe dans la 3e catégorie que le sous-espace de $\tau^{(\lambda)}$ est dégénéré avec un autre sous-espace *non équivalent*. En examinant successivement les opérations S correspondant aux points K, W, Δ, Σ, Z, nous trouvons que les sous-espaces de Δ_3 et Δ_4 sont dégénérés, tous les autres cas appartenant à la 1re catégorie.

En connaissant la forme des vecteurs $\mathbf{E}^{(\lambda)}$, qui constituent les bases des représentations irréductibles $\tau^{(\lambda)}$, il est facile d'en construire un ensemble orthonormal et d'en composer une matrice de transformation unitaire $\mathbf{U}$, qui réduit la représentation $\mathbf{T}(\boldsymbol{k}; R)$ (éq. (A5.41)) A titre d'exemple, nous indiquons sa forme pour les points Δ et Λ :

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix};$$

$2\Delta_1$ $2\Delta_3$ $2\Delta_4$

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 2/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{matrix} \leftarrow E_x(1) \\ \leftarrow E_y(1) \\ \leftarrow E_z(1) \\ \leftarrow E_x(2) \\ \leftarrow E_y(2) \\ \leftarrow E_z(2) \end{matrix} \qquad (A5.46)$$

$2\Lambda_1$ Λ_3 Λ_3

C'est la transformation par la même matrice $\mathbf{U}$, qui entraîne la bloc-diagonalisation de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\boldsymbol{k})$.

Notons en conclusion que Worlton et Warren ont récemment développé le programme [21] à l'aide duquel la plupart des considérations de cet appendice peuvent être faites par ordinateur — pour tout réseau à $\leqslant 10$ atomes par maille.

RÉFÉRENCES

(Appendice 5)

[1] MARADUDIN (A. A.), MONTROLL (E. W.), WEISS (G. H.), IPATOVA (I. P.). — *Solid State Phys.* (éd. par F. Seitz), Suppl. 3 (2e édition), Academic Press, New York, London, 1971.

[2] MARADUDIN (A. A.), VOSKO (S. H.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1968, *40*, 1.

[3] WARREN (J. L.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1968, *40*, 38.

[4] BERRY (L. G.), MASON (B.). — *Mineralogy*, Freeman and Co., San Francisco, London, 1959.

[5] BOUCKAERT (L. P.), SMOLUCHOWSKI (R.), WIGNER (E.). — *Phys. Rev.*, 1936, *50*, 58.

[6] PARMENTER (R. H.). — *Phys. Rev.*, 1955, *100*, 573.

[7] DRESSELHAUS (G.). — *Phys. Rev.*, 1955, *100*, 580.

[8] KOSTER (G. F.). — *Solid State Phys.* (Éd. par F. Seitz), Vol. *3*. Academic Press, New York, 1957.

[9] BIRMAN (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1962, *127*, 1093.

[10] BIRMAN (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1963, *131*, 1489.

[11] MCWEENY (R.). — *Symmetry*, The MacMillan Company, New York, 1963.

[12] ALTMAN (S. L.), CRACKNELL (A. P.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1965, *37*, 19.

[13] KOVALEV (O. V.). — *Irreducible representations of the space groups*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1965.

[14] SLATER (J. C.). — *Quantum theory of molecules and solids*, Vol. *2*. McGraw-Hill, 1965.

[15] HURLEY (A. C.). — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1966, A *260*, 1.

[16] YARNELL (J. L.), WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.), DEAN (P. J.). — Neutron inelastic scattering, Proc. Symp. Copenhagen, 1968, IAEA, Vienna, 1968, p. 301.

[17] KRAUZMAN (M.). — *Thèse*, Fac. Sci. Paris, 1969, non publié.

[18] POULET (H.), MATHIEU (J. P.). — *Spectres de vibrations et symétrie de cristaux*, Gordon and Breach, Paris, London, New York, 1970.

[19] BERGSMA (J.). — Report RCN-121, Reactor centrum Nederland, Petten, 1970.

[20] LONSDALE (K.). — *International tables for X-ray crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1952.

[21] WORLTON (T. G.), WARREN (J. L.). — *Computer Physics Communications*, 1972, *3*, 88.

[22] LANDAU (L. D.), LIFSHITZ (E. M.). — *Kvantovaya Mekhanika*, 2e éd., Fizmatgiz, Moscow, 1963.

[23] FELDKAMP (L. A.). — *Thesis*, University of Michigan, 1969, non publié.

[24] BORN (M.), HUANG (K.). — *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, 1956.
[25] LEIBFRIED (G.). — *Handbuch der Physik* (Éd. S. Flügge), Vol. VII/1, Springer, Berlin, 1955.
[26] HERRING (C.). — *Phys. Rev.*, 1937, *52*, 361.

* * *

APPENDICE 6

LES TRANSFORMATIONS DU MODÈLE DES FORCES DE VALENCE

Le modèle des forces de valence (« Valence Force Field », VFF) est l'exemple le plus simple des forces d'interactions à trois corps, l'équation (1.4.39). Pour définir ses paramètres, nous écrivons l'expression suivante donnant l'accroissement d'énergie potentielle d'une maille élémentaire, due aux déplacements :

$$\begin{aligned}\Delta\Phi = {} & r_0\xi \sum_{\text{Zn-S}} \Delta r_{ij} + \frac{\lambda}{2} \sum_{\text{Zn-S}} (\Delta r_{ij})^2 + r_1\rho \sum_{\text{Zn-Zn}} \Delta r_{ik} \\ & + \frac{\mu}{2} \sum_{\text{Zn-Zn}} (\Delta r_{ik})^2 + r_1\sigma \sum_{\text{S-S}} \Delta r_{jl} + \frac{\nu}{2} \sum_{\text{S-S}} (\Delta r_{jl})^2 \\ & + \frac{k_\theta r_0^2}{2} \sum_{\text{S-Zn-S}} (\Delta\theta_{jil})^2 + \frac{k'_\theta r_0^2}{2} \sum_{\text{Zn-S-Zn}} (\Delta\theta_{ijk})^2 \\ & + \frac{k_{r\theta} r_0}{2} \sum_{\text{S-Zn-S}} (\Delta\theta_{jil})(\Delta r_{ji}) + \frac{k'_{r\theta} r_0}{2} \sum_{\text{Zn-S-Zn}} (\Delta\theta_{ijk})(\Delta r_{ij}) \\ & + \frac{k_{rr}}{2} \sum_{\text{S-Zn S}} \Delta r_{ji}\Delta r_{il} + \frac{k'_{rr}}{2} \sum_{\text{Zn S Zn}} \Delta r_{ij}\Delta r_{jk} \qquad \text{(A6.1)}\end{aligned}$$

sont les variations des distances interatomiques et $\Delta\theta_{jil}$ la variation de l'angle « défini » par la figure A6.1.

L'utilisation du modèle VFF pour l'étude de cristaux covalents ou partiellement covalents est une innovation de la dernière décennie. VFF trouve son origine dans la théorie des vibrations des molécules [1] ; Musgrave et Pople ont été les premiers à s'en servir pour l'étude des vibrations du diamant [2]. Dès lors, on trouve de nombreuses applications du VFF aux composés IV-IV [3-6], II-VI et III-V [7-15] et, en conséquence, aussi plusieurs versions du VFF. Dans la plupart des cas, les versions qui n'utilisent pas les forces à 4 et à 5 corps peuvent être dérivées du potentiel (A6.1) en annulant certains termes.

Quelle est la signification physique des paramètres du potentiel (A6.1) ? Les 6 premières sommes dans (A6.1) représentent un potentiel central (à deux corps), les 6 autres sont un modèle à trois corps des forces non centrales. Deux premiers termes peuvent être identifiés (sans sommations) avec le développement en série de la fonction $\varphi_{12}(r)$ introduite dans (1.4.2) :

$$\varphi_{12}(r_{ij}) = \varphi_{12}(r_0) + \underbrace{\varphi'_{12}(r_0)}_{r_0\xi}\Delta r_{ij} + \frac{1}{2}\underbrace{\varphi''_{12}(r_0)}_{\lambda}(\Delta r_{ij})^2 + \ldots \qquad \text{(A6.3 } a\text{)}$$

de même pour les autres termes centraux :

$$\varphi_{11}(r_{ik}) = \varphi_{11}(r_1) + \underbrace{\varphi'_{11}(r_1)}_{r_1\rho}\Delta r_{ik} + \frac{1}{2}\underbrace{\varphi''_{11}(r_1)}_{\mu}(\Delta r_{ik})^2 + \ldots \qquad \text{(A6.3 } b\text{)}$$

$$\varphi_{22}(r_{jl}) = \varphi_{22}(r_1) + \underbrace{\varphi'_{22}(r_1)}_{r_1\sigma}\Delta r_{jl} + \frac{1}{2}\underbrace{\varphi''_{22}(r_1)}_{\nu}(\Delta r_{jl})^2 + \ldots \qquad \text{(A6.3 } c\text{)}$$

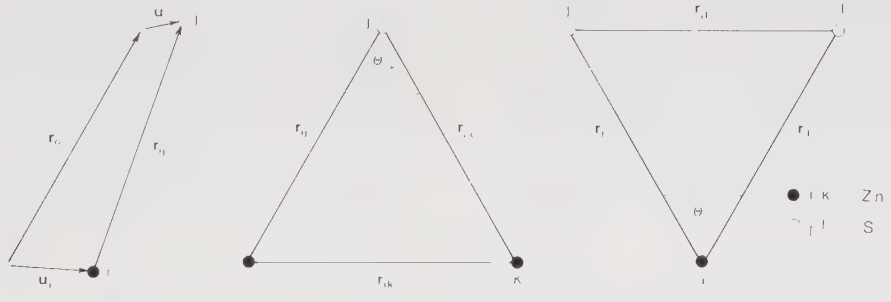


FIG. A6.1.

Afin d'éviter un formalisme trop lourd, nous abandonnons les indices ($l\kappa$) pour les sites : supposons qu'il s'agit de la maille, contenant pour base les atomes i, j et précisons que les sommations « Zn — S » comportent 4 termes correspondant aux 4 premiers voisins de l'atome j, les sommations « Zn — Zn » représentent 6 termes correspondant aux 6 seconds voisins de l'atome i et enfin le symbole « S — Zn — S » signifie la sommation sur 6 angles, formés à partir des liaisons et centrés sur l'atome i ; « S — S » et « Zn — S — Zn » sont analogues. Les distances d'équilibre r_0, r_1 ont été définies par (1.4.15), les Δr_{ij}, Δr_{ik}, Δr_{jl}

$$\Delta r_{ij} = |\, \boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{u}_j - \boldsymbol{u}_i \,| - |\, \boldsymbol{r}_0 \,| \qquad \text{(A6.2 } a\text{)}$$

$$\Delta r_{ik} = |\, \boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{u}_k - \boldsymbol{u}_i \,| - |\, \boldsymbol{r}_1 \,| \qquad \text{(A6.2 } b\text{)}$$

r_0, r_1 ont été définis par (1.4.15) ; les développements (A6.3) indiquent la correspondance avec les potentiels centraux du chapitre 1.4.1, donc avec les paramètres tensoriels. Musgrave-Pople [2] décrivent en détail comment calculer les dérivations $\Phi_{\alpha\beta}$ à partir d'une expression du type (A6.1). En appliquant leur procédé à la structure blende, nous obtenons les transformations résumées dans le tableau A6.1.

Les 6 premières colonnes répètent les relations (1.4.5)-(1.4.14), les colonnes 7-12 représentent la contribution des forces à trois corps (forces non centrales). L'examen de l'expression (A6.1) nous révèle que les termes à trois corps ne contribuent pas à une condition d'équilibre analogue à (1.4.34) : les angles Θ_{ijk} restent constants lorsque le paramètre du réseau varie et les sommes

TABLEAU A6.1

Transformation des paramètres du modèle des forces de valence en paramètres de forces généralisées.

(Il faut lire par exemple : $A = -2/3\,\xi - 1/3\,\lambda - 4/3\,k_\theta - 4/3\,k'_\theta + 2\sqrt{2}/3(k_{r\theta} + k'_{r\theta}) + 1/6(k_{rr} + k'_{rr})$).

	ξ	λ	ρ	μ	σ	ν	k_θ	k'_θ	$k_{r\theta}$	$k'_{r\theta}$	k_{rr}	k'_{rr}
A	− 2/3	− 1/3					− 4/3	− 4/3	+ 2√2/3	+ 2√2/3	+ 1/6	+ 1/6
B	+ 1/3	− 1/3					+ 2/3	+ 2/3	+ √2/6	+ √2/6	+ 1/6	+ 1/6
C_1			− 1/2	− 1/2				− 1/6		− √2/6		− 1/6
C_2					− 1/2	− 1/2	− 1/6		− √2/6		− 1/6	
D_1			+ 1/2	− 1/2				− 1/6		− √2/6		− 1/6
D_2					+ 1/2	− 1/2	− 1/6		− √2/6		− 1/6	
E_1								− 1/3		− √2/12		+ 1/6
E_2							− 1/3		− √2/12		+ 1/6	
F_1			− 1					+ 2/3		− √2/3		+ 1/6
F_2					− 1		+ 2/3		− √2/3		+ 1/6	

avec k_{rr} sont les termes de deuxième ordre. Donc, seule demeure la contribution des forces centrales ; en tenant compte de la correspondance établie dans (A6.3) (ou dans le tableau A6.1), nous récrivons (1.4.34) sous la forme

$$\xi = -\frac{1}{4}\frac{\alpha_M (Ze)^2}{r_0^3} - 4(\rho + \sigma) \qquad \text{(A6.4)}$$

Ce résultat reste valable même si on suppose des forces à trois corps d'une forme plus générale (1.4.39).

Dans le cas général, la condition d'équilibre (A6.4) ne peut pas s'exprimer en termes de paramètres tensoriels A, B, ..., F_2 : ceux-ci une fois donnés, nous ne connaissons pas leur décomposition en contribution centrale et en contribution à trois corps. Pour cette raison, la condition d'équilibre n'entre pas en jeu lorsque les FCRA sont traitées d'une façon générale, par les paramètres tensoriels. Cependant, l'adoption du modèle VFF pour les forces à trois corps permet de trouver une combinaison des paramètres tensoriels, qui est indépendante des termes à trois corps et égale à $\xi + 4(\rho + \sigma)$; voir postérieurement équation (A6.5).

Dans le modèle VFF de Musgrave-Pople [2], les interactions avec les deuxièmes voisins n'étaient pas considérées ; étant donné que $Z = 0$ dans le diamant, l'équation (A6.4) implique $\xi = 0$ et explique pourquoi ξ n'était pas inclus dans l'ensemble des paramètres [2]. Comme la plupart des applications de VFF sur les composés II-VI et III-V est construite par analogie avec [2], le terme comportant ξ dans (A6.1) y est souvent oublié.

Revenons à la transformation, tableau A6.1. Tenant compte de (A6.4), nous remplaçons ξ par ρ, σ, Z^2 et nous obtenons la transformation tableau A6.2, qui est du type $y_i = a_{ij}x_j + c_i$. Elle relie 10 paramètres tensoriels à 11 paramètres VFF, les multiples de Z^2 jouant le rôle des constantes c_i données « de l'extérieur ». Cette inégalité du nombre soulève la question de savoir, quel est le rang de la transformation. En combinant les lignes et en diagonalisant la matrice, nous trouvons que la transformation, tableau A6.2, ne comporte pas 10, mais seulement 9 lignes indépendantes. Parmi

TABLEAU A6.2

Transformation des paramètres VFF, *compte tenu de la condition d'équilibre, éq. (A6.4)*

(Il faut lire par exemple : $A = -1/3\lambda + 8/3(\rho + \sigma) - 4/3(k_\theta + k'_\theta) + 2\sqrt{2}/3(k_{r\theta} + k'_{r\theta}) + 1/6(k_{rr} + k'_{rr}) + \alpha_M/6r_0^3(Ze)^2$)

	λ	ξ	μ	σ	ν	k_θ	k'_θ	$k_{r\theta}$	$k'_{r\theta}$	k_{rr}	k'_{rr}	Z^2e^2
A	− 1/3	+ 8/3		+ 8/3		− 4/3	− 4/3	+ 2√2/3	+ 2√2/3	+ 1/6	+ 1/6	$+ \alpha_M/6r_0^3$
B	− 1/3	− 4/3		− 4/3		+ 2/3	+ 2/3	+ √2/6	+ √2/6	+ 1/6	+ 1/6	$- \alpha_M/12r_0^3$
C_1		− 1/2	− 1/2				− 1/6		− √2/6		− 1/6	
C_2				− 1/2	− 1/2	− 1/6		− √2/6		− 1/6		
D_1		+ 1/2	− 1/2				− 1/6		− √2/6		− 1/6	
D_2				+ 1/2	− 1/2	− 1/6		− √2/6		− 1/6		
E_1							− 1/3		− √2/12		+ 1/6	
E_2						− 1/3		− √2/12		+ 1/6		
F_1		− 1					+ 2/3		− √2/3		+ 1/6	
F_2				− 1		+ 2/3		− √2/3		+ 1/6		

les paramètres VFF, il n'y en a donc que 9 indépendants et l'adoption du modèle VFF impose une condition aux paramètres tensoriels :

$$\frac{\alpha_M}{4r_0^3}(Ze)^2= \qquad \text{(A6.5)}$$

$$A-B+2(C_1+C_2)-2(D_1+D_2)-2(E_1+E_2)+2(F_1+F_2)$$

En utilisant le VFF modèle (A6.1) avec la condition d'équilibre (A6.4), nous trouvons (A6.5) toujours satisfait. Par contre, lorsque les valeurs de A, B, ..., F_2 ne sont limitées par aucun modèle, (A6.5) nous offre le critère d'applicabilité du modèle VFF (A6.1).

L'ensemble maximum des paramètres VFF comporte donc 9 paramètres, 5 à deux corps, 4 à trois corps, et nous avons le choix entre l'ensemble

$$(\lambda\ \rho\ \mu\ \sigma\ \nu\ k_\theta\ k'_\theta\ k_{r\theta}\ k'_{r\theta}) \qquad \text{(A6.6)}$$

et l'ensemble

$$(\lambda\ \rho\ \mu\ \sigma\ \nu\ k_\theta\ k'_\theta\ k_{rr}\ k'_{rr}) \qquad \text{(A6.7)}$$

L'utilisation simultanée de $k_{r\theta}$, $k'_{r\theta}$, k_{rr} et k'_{rr} est, de fait, inutile.

Il est facile à comprendre pourquoi nous avons besoin exactement de 4 paramètres à trois corps et non pas de 3 ou de 5 : en discutant les forces centrales, dans le chapitre 1.4.1, nous nous sommes aperçus que cette supposition impose aux paramètres E_1, E_2, F_1, F_2 les valeurs 0, 0, $C_1 - D_1$, $C_2 - D_2$. Avec l'introduction des forces non centrales, pour lesquelles nous avons $E_1 \neq 0$, $E_2 \neq 0$, $F_1 \neq C_1 - D_1$, $F_2 \neq C_2 - D_2$, nous nous retrouvons donc avec 4 paramètres supplémentaires qu'il faut remplir d'une information nouvelle. Pour cela, nous avons besoin de 4 unités d'information (4 nombres réels) — qui sont contenues précisément dans les 4 paramètres à trois corps.

Le modèle VFF qui est parfois utilisé pour son économie de paramètres est l'ensemble suivant

$$(\lambda\ \rho\ \mu\ \sigma\ \nu\ k_\theta\ k'_\theta) \qquad \text{(A6.8)}$$

A l'aide du tableau A6.2, nous trouvons que l'utilisation de ce modèle impose aux paramètres tensoriels 2 conditions supplémentaires

$$C_1 - D_1 - 2E_1 - F_1 = 0 \qquad \text{(A6.9 } a\text{)}$$
$$C_2 - D_2 - 2E_2 - F_2 = 0 \qquad \text{(A6.9 } b\text{)}$$

en plus de (A6.5).

Nous pouvons construire d'autres modèles à partir de (A6.1) en variant les paramètres et en limitant à loisir leur nombre.

* * *

RÉFÉRENCES

(Appendice 6)

[1] WILSON (E. B.), DECIUS (J. C.), CROSS (P. C.). *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

[2] MUSGRAVE (M. J. P.), POPLE (J. A.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1962, A *268*, 474.

[3] MCMURRY (H. L.), SOLBRIG (A. W., Jr.), BOYTER (J. K.), NOBLE (C.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1967, *28*, 2359.

[4] SINGH (B. D.), DAYAL (B.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1970, *38*, 141.

[5] TUBINO (R.), PISERI (L.), ZERBI (G.). — *J. Chem. Phys.*, 1972, *56*, 1022.

[6] PANDEY (B. P.), DAYAL (B.). — *Solid State Comm.*, 1972, *11*, 775.

[7] NUSIMOVICI (M.). — *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1968 ; *Ann. Phys.* (Paris), 1969, *4*, 97.

[8] NUSIMOVICI (M.), BALKANSKI (M.), BIRMAN (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1970, B *1*, 595.

[9] NUSIMOVICI (M. A.), BIRMAN (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1967, *156*, 925.

[10] FELDKAMP (L. A.). — *Thesis*, University of Michigan, 1969 (non publié).

[11] KUNC (K.), BALKANSKI (M.), NUSIMOVICI (M.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1970, *41*, 491.

[12] KUNC (K.), BALKANSKI (M.), NUSIMOVICI (M.). — Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semiconductors (Ed. by S. P. Keller *et al.*), Cambridge, Mass., 1970, p. 119.

[13] MARTIN (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1970, B *1*, 4005.

[14] FELDKAMP (L. A.), STEINMAN (D. K.), VAGELATOS (N.), KING (J. S.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, *32*, 1573.

[15] KUNC (K.), BALKANSKI (M.), NUSIMOVICI (M.). — Dynamique de réseau de la structure blende. II. Laboratoire de Physique des Solides, Fac. Sci., Univ. Paris VI (publication interne), 1971.

* * *

APPENDICE 7

LES DÉVELOPPEMENTS DE CERTAINES MATRICES POUR DE GRANDES LONGUEURS D'ONDE

Dans les chapitres 1.7, 1.8, nous avons besoin des développements des matrices **G**, **H**, **X**, équations (1.6.38)-(1.6.40), autour de $\boldsymbol{k} = 0$. Celles-ci sont composées des matrices $\mathbf{C}^{sr}(\boldsymbol{k})$, $\mathbf{N}(\boldsymbol{k})$, $\mathbf{Q}(\boldsymbol{k})$, tableau 1.6.1, les équations (1.6.5), (1.6.20), dont les développements s'écrivent

$$C^{sr}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \varepsilon\boldsymbol{k}) = C^{(0)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') + \frac{i\varepsilon}{2\pi}\sum_\gamma C^{(1)}_{\alpha\beta,\gamma}(\kappa\kappa')k_1 - \frac{\varepsilon^2}{8\pi^2}\sum_{\gamma\lambda} C^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\kappa\kappa')k_\gamma k_\lambda \qquad \text{(A7.1 } a\text{)}$$

$$\mathbf{N}(\varepsilon\boldsymbol{k}) = \mathbf{N}^{(0)} + \frac{i\varepsilon}{2\pi}\mathbf{N}^{(1)}(\boldsymbol{k}) - \frac{\varepsilon^2}{8\pi^2}\mathbf{N}^{(2)}(\boldsymbol{k}) + \ldots \qquad \text{(A7.1 } b\text{)}$$

$$\mathbf{Q}(\varepsilon\boldsymbol{k}) = \mathbf{Q}^{(0)} + \frac{i\varepsilon}{2\pi}\mathbf{Q}^{(1)}(\boldsymbol{k}) - \frac{\varepsilon^2}{8\pi^2}\mathbf{Q}^{(2)}(\boldsymbol{k}) + \ldots \qquad \text{(A7.1 } c\text{)}$$

avec

$$C^{(0)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = -4A(M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2}\delta_{\alpha\beta}(-1)^{\kappa+\kappa'} \qquad \text{(A7.2 } a\text{)}$$

$$\mathbf{C}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = 2\pi a B(M_1M_2)^{-1/2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 & k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & k_1 \\ k_2 & k_1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(A7.2 } b\text{)}$$

$$\left.\begin{aligned}
C^{(2)}_{\alpha\alpha}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) &= +4\pi^2 a^2 M_\kappa^{-1} \\
&\quad \times \left[2C_\kappa k_\alpha^2 + (C_\kappa + F_\kappa)\left(k_\beta^2 + k_\gamma^2\right)\right] \\
C^{(2)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) &= +8\pi^2 a^2 D_\kappa M_\kappa^{-1} k_\alpha k_\beta \\
C^{(2)}_{\alpha\alpha}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) &= +\pi^2 a^2 A (M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2}\left(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2\right) \\
C^{(2)}_{\alpha\beta}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) &= +2\pi^2 a^2 B (M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2} k_\alpha k_\beta \\
C^{(2)}_{\alpha\beta}(2,1 \mid \boldsymbol{k}) &= C^{(2)}_{\alpha\beta}(1,2 \mid \boldsymbol{k})
\end{aligned}\right\} \quad (A7.2\,c)$$

$$\mathbf{N}^{(0)}(\boldsymbol{k}) = \frac{4}{3}\begin{bmatrix} \gamma_1 & -\gamma_1 \\ \gamma_2 & -\gamma_2 \end{bmatrix} \times \mathbf{I}_3 \quad (A7.3\,a)$$

$$\mathbf{N}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = \frac{2\pi a}{3}\begin{bmatrix} 0 & -\gamma_1 \\ -\gamma_2 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 & k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & k_1 \\ k_2 & k_1 & 0 \end{bmatrix} \quad (A7.3\,b)$$

$$\left.\begin{aligned}
N^{(2)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) &= 0 \\
N^{(2)}_{\alpha\alpha}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) &= \frac{\pi^2 a^2}{3}(-1)^\kappa \gamma_\kappa \left(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2\right) \\
N^{(2)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa' \mid \boldsymbol{k}) &= \frac{2\pi^2 a^2}{3}(-1)^\kappa \gamma_\kappa k_\alpha k_\beta
\end{aligned}\right\} \quad (A7.3\,c)$$

$$Q^{(0)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa') = z\,\delta_{\alpha\beta} \quad (A7.4\,a)$$

$$\mathbf{Q}^{(1)}(\boldsymbol{k}) = ap\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0 & k_3 & k_2 \\ k_3 & 0 & k_1 \\ k_2 & k_1 & 0 \end{bmatrix} \quad (A7.4b)$$

$$\left.\begin{aligned}
Q^{(2)}_{\alpha\alpha}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) &= a^2\left(uk_\alpha^2 + v\left(k_\beta^2 + k_\gamma^2\right)\right) \\
Q^{(2)}_{\alpha\beta}(\kappa\kappa \mid \boldsymbol{k}) &= a^2 w k_\alpha k_\beta \\
Q^{(2)}_{\alpha\alpha}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) &= a^2\left(rk_\alpha^2 + s\left(k_\beta^2 + k_\gamma^2\right)\right) \\
Q^{(2)}_{\alpha\beta}(1,2 \mid \boldsymbol{k}) &= a^2 t k_\alpha k_\beta \\
\mathbf{Q}^{(2)}(2,1 \mid \boldsymbol{k}) &= \mathbf{Q}^{(2)}(1,2 \mid \boldsymbol{k})
\end{aligned}\right\} \quad (A7.4\,c)$$

Les coefficients z, p, u, v, w, r, s, t sont calculés numériquement dans l'appendice 4.

Pour calculer, par exemple, le développement de $\mathbf{X} = (\mathbf{I} - \widehat{\mathbf{Q}\alpha})^{-1}$, nous écrivons

$$\mathbf{X}(\varepsilon\boldsymbol{k}) = \mathbf{X}^{(0)} + \frac{i\varepsilon}{2\pi}\mathbf{X}^{(1)}(\boldsymbol{k}) - \frac{\varepsilon^2}{8\pi^2}\mathbf{X}^{(2)}(\boldsymbol{k}) + \ldots \quad (A7.5)$$

et nous utilisons l'équation

$$\mathbf{X}(\mathbf{I} - \mathbf{Q}\widehat{\alpha}) = \mathbf{I}$$

dans laquelle $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Q}$ sont données par (A7.4) et (A7.5). Nous comparons les termes d'ordre zéro, un, etc.

De la même façon, nous avons calculé le développement des matrices $\mathbf{G}$, $\mathbf{H}$, cependant le résultat est trop long pour qu'on puisse le reproduire ici.

Nous notons seulement la forme des matrices $\mathbf{X}^{(0)}$ et $\mathbf{H}^{(0)}$, qui sont les seules utilisées dans le chapitre 1.7 :

$$\mathbf{X}^{(0)} = \frac{1}{1 - z\alpha}\begin{bmatrix} 1 - z\alpha_2 & z\alpha_2 \\ z\alpha_1 & 1 - z\alpha_1 \end{bmatrix} \times \mathbf{I}_3 \quad (A7.6)$$

$$\mathbf{H}^{(0)} = \frac{1}{1 - z\alpha}\mathbf{M}^{-1/2}\begin{bmatrix} q + 4\gamma_1/3 & +4\gamma_2/3 \\ -4\gamma_1/3 & -q - 4\gamma_2/3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & z\alpha_2 & z\alpha_2 \\ z\alpha_1 & 1 & z\alpha_1 \end{bmatrix} \times \mathbf{I}_3 \quad (A7.7)$$

avec $z = 4\pi/3v_a$.

Dans le chapitre 1.8, nous utilisons aussi les abréviations composées selon Born-Huang :

$$[\alpha\beta,\ \gamma\lambda] = (-1/8\pi^2 v_a)\sum_{\kappa\kappa'}(M_\kappa M_{\kappa'})^{+1/2} G^{(2)}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}(\kappa\kappa') \quad (A7.8)$$

$$(\alpha\lambda,\ \delta\mu) = (+1/4\pi^2 v_a)\sum_{\substack{\kappa\kappa'\kappa'' \\ \kappa'''\alpha\beta}}(M_\kappa M_{\kappa''})^{+1/2} G^{(1)}_{\alpha\beta,\lambda}(\kappa\kappa') \times \Gamma_{\beta\gamma}(\kappa'\kappa'') G^{(1)}_{\gamma\delta,\mu}(\kappa'', \kappa''') \quad (A7.9)$$

$$[\delta,\ \alpha\lambda] = (+1/2\pi v_a)\sum_{\substack{\kappa\kappa'\kappa''\kappa''' \\ \beta\gamma}}(M_\kappa)^{+1/2} G^{(1)}_{\alpha\beta,\lambda}(\kappa\kappa') \times \Gamma_{\beta\gamma}(\kappa'\kappa'') H^{(0)}_{\gamma\delta}(\kappa''\kappa''') - (1/2\pi v_a)\sum_{\kappa\kappa'}(M_\kappa)^{+1/2} H^{(1)}_{\alpha\delta,\lambda}(\kappa\kappa') \quad (A7.10)$$

Pour leur symétrie, voir Born-Huang.

* * *

APPENDICE 8

BIBLIOGRAPHIE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Nous résumons, dans les tableaux A8.1-A8.4, les résultats des mesures des données optiques, élastiques et piézoélectriques, que nous avons pu recueillir dans les divers travaux.

Quelques éléments de cette bibliographie se trouvent déjà dans [1] (ω_{LO} et ω_{TO} de GaAs) et dans [70] (données optiques de certains composés II-VI).

Les tableaux qui suivent nécessitent quelques commentaires.

Dans le spectre d'absorption du ZnS, le maximum à ≈ 310 cm^{-1}, qui est souvent le plus intense de toutes les bandes, n'est pas dû au mode ω_{TO}, mais aux modes d'impuretés, notamment du Fe [2, 3] — d'où l'erreur d'attribution chez les auteurs plus anciens. Pour la plupart des composés recensés dans nos tableaux, les valeurs de ω_{LO}, ω_{TO} sont maintenant bien établies, grâce aux mesures précises de diffusion Raman. Le CuCl semble être la seule exception et c'est seulement sur sa valeur de ω_{LO} que les données des différents auteurs convergent. Compte tenu d'une très forte dépendance des ω_{LO}, ω_{TO} de la température, la littérature nous présente comme ω_{TO} une série de fréquences entre 74 et 189 cm^{-1}. Il s'agit, en principe, de deux maximums dans le spectre Raman, sur l'attribution desquels la plupart des auteurs hésitent. Les mesures en lumière polarisée [4] semblaient lever l'ambiguïté (voir le tableau A8.1), pourtant Kaminow-Turner [5] affirment qu'avec les changements d'orientation du cristal et de polarisation, les *deux pics* se comportent comme ω_{TO}. Outre ces deux fréquences, ces derniers auteurs proposent d'utiliser pour ω_{TO} leur moyenne géométrique — l'idée que nous croyons problématique. Les mesures neutroniques [6], elles non plus n'ont pas répondu à la question, n'étant pas complètes pour le point Γ. Bien que nous considérons les conclusions de [4] comme les plus probables, le problème n'est pas résolu avec certitude.

Quant aux constantes élastiques, il se présente une difficulté dans le cas du SiC. Les cristaux de sa variante cubique (β-SiC) qui étaient disponibles jusqu'à présent ne dépassaient pas 1 mm^3, ce qui rendait toute manipu-

TABLEAU A8.1

Bibliographie des mesures des fréquences propres au point Γ.

		Référence	ω_{LO} (cm^{-1})	ω_{TO} (cm^{-1})	Température	Méthode	
C	[118, 119]	Robertson *et al.* (1934)	1 332				
	[120]	Johnson *et al.* (1964)	1 330				
	[24]	Warren *et al.* (1964)	1 331		Ambiante	Raman	
	[194]	Beserman (1972)	1 333		Ambiante	Raman	
Si	[28, 29]	Dolling (1963)	518		Ambiante	Neutrons	
Ge	[30]	Nilson *et al.* (1971)	304		80° K	Neutrons	
Sn	[38]	Price *et al.* (1971)	200 ± 2		90° K	Neutrons	
	[121]	Buchenauer *et al.* (1971)	199,1 ± 1		77° K	Raman	
SiC	[158]	Spitzer *et al.* (1959)	970	793			
	[13, 55]	Feldman *et al.* (1968)	972 ± 2	796 ± 2		Raman	
AlSb	[110]	Turner *et al.* (1962)	339,6 ± 0,5	318,8 ± 0,5	300° K	Réflexion	
	[102]	Mooradian *et al.* (1966)	339,9 ± 0,5	318,9 ± 0,5	Ambiante	Raman	
			344,4 ± 0,5	323,4 ± 0,5	He	Raman	
GaP	[99]	Kleinman *et al.* (1960)	401,9 ± 0,7	366,3 ± 0,7	300° K	Réflexion	
	[100]	Hobden *et al.* (1964)	403,8	366,5	Ambiante	Raman	
	[101]	Russell (1965)	402	366	20° K	Raman	
	[102]	Mooradian *et al.* (1966)	403,0 ± 0,5	365,6 ± 1	He	Raman	
			403,0 ± 0,5	367,3 ± 1	Ambiante	Raman	
			397,0 ± 0,5	359,3 ± 1	+ 200° C	Raman	
	[103]	Barker, Jr. (1968)	402,5 ± 0,5	365,3 ± 0,5	300° K	Raman	
	[104]	Fray *et al.* (1968)	403,0	367,3		Raman	
GaAs	[105]	Hass *et al.* (1962)	297,3 ± 2	273,3 ± 3	He	Réflexion	
	[41, 42]	Dolling *et al.* (1963)	285 ± 6	267 ± 3	296° K	Neutrons	
	[106]	Iwasa *et al.* (1964)	294,2 ± 0,5	272,4 ± 0,5	He	Transmission	
			290,5 ± 0,5	268,2 ± 0,5	296° K	Transmission	
			294,2 ± 0,5	272,4 ± 0,5	4° K	Transmission	
			291,5 ± 0,5	268,2 ± 0,5	296° K	Réflexion	
	[102]	Mooradian *et al.* (1966)	291,9 ± 0,3	268,6 ± 0,3	Ambiante	Raman	
			296,4 ± 0,3	273,1 ± 0,3	He	Raman	
GaSb	[105]	Hass *et al.* (1962)	240,3 ± 2	230,5 ± 3	He	Réflexion	
InP	[102]	Mooradian *et al.* (1966)	345,0 ± 0,3	303,7 ± 0,3	Ambiante	Raman	
			349,5 ± 0,3	308,2 ± 0,3	He	Raman	
	[1]	Hass (1967)	348,5 ± 2	307,2 ± 3	Ambiante	Réflexion	
InAs	[105]	Hass *et al.* (1962)	243,3 ± 2	218,9 ± 3	He	Réflexion	
InSb	[105]	Hass *et al.* (1962)	197,2 ± 2	184,7 ± 3	He	Réflexion	
	[107]	Sanderson (1965)	190,4	179,1	300° K	Réflexion	
			193,3	183,0	100° K	Réflexion	
	[108]	Wagner (1965)	189,2	180,2	300° K	Transmission	
	[109]	Geick (1967)	191,3	180,2	300° K	Réflexion	
	[38]	Price *et al.* (1971)	197 ± 8	184,7 ± 2	300° K	Neutrons	
ZnS	[57]	Rubens (1920)		324		Transmission	
	[58]	Parodi (1937)		333		Transmission	Poudre
	[59]	Couture-Mathieu *et al.* (1953)	349	274		Raman	
	[60]	Hass *et al.* (1954)		274 ± 2		Absorption	
	[61]	Mitsuishi *et al.* (1958)		310, 275		Absorption	
	[62]	Deutsch (1962)	377	342	8-420° K	Réflexion	
	[63]	Balkanski *et al.* (1964)	350	274		Réflexion	
				310		Transmission	

TABLEAU A8.1 *(suite)*

		Référence	ω_{LO}	ω_{TO}	Température	Méthode	
			cm^{-1}				
ZnS	[64]	Manabe *et al.* (1967)	352	282	300° K	Réflexion	
	[65]	Le Toullec (1968)	349,8 ± 1	273 ± 1	Ambiante	Réflexion	
	[66]	Brafman *et al.* (1968)	351	276		Raman	
	[67, 68]	Nilsen (1968, 1969)	352	271	Ambiante	Raman	Monocristal
	[2, 69, 70]	Krauzman (1968, 1969)	349	273	360° K	Raman	Monocristal
			353	278	80° K		
	[49, 50]	Bergsma (1970)	344	277	Ambiante	Neutrons	Monocristal
ZnSe	[61]	Mitsuishi *et al.* (1958)		215		Absorption	
	[87]	Aven *et al.* (1961)	250	210	Ambiante	Réflexion	
	[88]	Halsted *et al.* (1961)	253			Fluorescence	
	[89]	Mitsuishi *et al.* (1965)		207	290° K		
				211	80° K		
	[90]	Mitra (1966)	257	209	Ambiante	Réflexion	
			253	205	Ambiante	Raman	
	[64]	Manabe *et al.* (1967)		204	300° K	Transmission	
			246	207	300° K	Réflexion	
			250	211	100° K	Réflexion	
	[91]	Krauzman (1967)	251 ± 1	204 ± 1	Ambiante	Raman	Poudre
	[92]	Taylor (1967)	250	205	Ambiante	Raman	Polycristal
	[67]	Nilsen (1968)	250	205		Raman	
	[93]	Riccius (1968)	255 ± 1	209,5 ± 0,5		Transmission	Incidence oblique
	[65]	Le Toullec (1968)	252	203	Ambiante	Réflexion	
	[94]	Hadni *et al.* (1968)		204	290° K	Transmission	
			254	204	290° K	Réflexion	
			257	211	80° K	Réflexion	
	[70]	Krauzman (1969)	250	205		Raman	
			253	207		Raman	
	[95]	Irwin *et al.* (1970)	250 ± 1	203 ± 1	Ambiante	Raman	
	[96]	La Combe *et al.* (1970)	dépendance de température		2-340° K		
	[51]	Hennion *et al.* (1971)	253	213	Ambiante	Neutrons	
ZnTe	[61]	Mitsuishi *et al.* (1958)		190		Absorption	
	[88]	Halsted *et al.* (1961)	209			Fluorescence	
	[97]	Narita *et al.* (1967)	206	179		Réflexion	
	[91]	Krauzman (1967)	206	177		Raman	
	[92]	Taylor (1967)	203	174		Raman	
	[64]	Manabe *et al.* (1967)	206	177			
	[93]	Riccius (1968)	206 ± 0,5	180 ± 0,5	Ambiante	Transmission	Incidence oblique
	[65]	Le Toullec (1968)	208,5	177	Ambiante	Réflexion	
	[94]	Hadni *et al.* (1968)	205	177		Réflexion	
	[70]	Krauzman (1969)	206	177		Raman	
	[98]	Mitra *et al.* (1969)	206	179		Raman	Dépendance de pression
	[96]	La Combe *et al.* (1970)	dépendance de température		2-340° K		
CdTe	[64]	Manabe *et al.* (1937)	169	141			
	[65]	Le Toullec (1968)	167	139	Ambiante	Réflexion	
CuI	[58]	Parodi (1937)		172	Ambiante	Transmission	Poudre
	[112]	Henninger *et al.* (1965)		124	Ambiante	Transmission	Couche mince
				133	He	Transmission	
	[111]	Plendl *et al.* (1966)		124	Ambiante	Transmission	Couche mince
				132	N_2		
				134	He		
				(130)	Ambiante	Réflexion	Poudre comprimée
				(135)	N_2		(*a*)
				(136)	H_2		
	[53]	Hennion *et al.* (1972)	160	126	Ambiante	Neutrons	Monocristal
				134	90° K	Neutrons	
	[196]	Prévot *et al.* (1972)	140	124	295° K	Raman	
			147	128	190° K	Raman	
CuBr	[58]	Parodi (1937)		175	Ambiante	Transmission	Poudre
	[112]	Henninger *et al.* (1965)		136	Ambiante	Transmission	Couche mince
	[111]	Plendl *et al.* (1966)		139	He		
				136	Ambiante	Transmission	Couche mince
				139	N_2		
				140	He		
				≈ 140	H_2	Réflexion	Poudre comprimée
	[196]	Prévot *et al.* (1972)	161	115	295° K	Raman	
			169	131	190° K	Raman	

TABLEAU A8.1 *(suite)*

		Référence	ω_{LO}	ω_{TO}	Température	Méthode	
			cm^{-1}				
CuCl	[58]	Parodi (1937)		189	Ambiante	Transmission	Poudre
	[113]	Mathieu *et al.* (1960)	290			Raman	Poudre comprimée
	[114]	Iwasa *et al.* (1963)	195	155	300° K	Absorption	Incidence oblique
			208	172	80-90° K		
	[115]	Iwasa *et al.* (1965)	201	153	300° K	Raman	
	[112]	Henninger *et al.* (1965)		172	Ambiante	Transmission	Couche mince
				179	He		
	[111]	Plendl *et al.* (1966)		(? 74) 172	300° K	Transmission	Couche mince
				(? 142) 177	200° K	Transmission	
				(? 150) 179	N_2	Transmission	*(b)*
				(? 159) 181	He	Transmission	
			≈ 217	≈ 181	N_2, He	Réflexion	Poudre comprimée, monocristal
				(? 146)	N_2	Réflexion	
				(? 159, 169)	He	Réflexion	
	[116]	Coret *et al.* (1966)	217			Réflexion	
	[117]	Hadni *et al.* (1968)	217			Réflexion	
				172	300° K	Absorption	
				177	200° K	Absorption	
				179	80° K	Absorption	
				181	14° K	Absorption	
	[2, 70]	Krauzman (1968)	198	158,5	300° K	Raman	Monocristal non orienté
			210	172	90° K		
	[6]	Carabatos *et al.* (1971)	216		Ambiante	Neutrons	Monocristal
	[4]	Krauzman (1972)	198	158,5	300° K	Raman (lumière polarisée)	Monocristal orienté
	[5]	Kaminow *et al.* (1972)	196	123 (141) 162	295° K	Raman	Monocristal orienté
			204	127 (145) 166	239° K	(Lumière polarisée)	
			206	130 (147) 166	190° K		
			207	136 (151) 167	138° K		*(c)*
			211	143 (157) 172	105° K		
	[195]	Nusimovici *et al.* (1972)	210	171	90° K	Raman (lumière polarisée)	
	[196]	Prévot *et al.* (1972)	199	161	295° K	Raman	
			212	166	190° K	Raman	

(a) Les chiffres entre parenthèses sont les maximums de la courbe de réflectivité.
(b) Les chiffres entre parenthèses sont les pics secondaires sans interprétation.
(c) Les chiffres entre parenthèses sont la moyenne géométrique des deux pics ω_{TO}.

lation impossible. Il existe plusieurs mesures sur la modification hexagonale (α-SiC et les polytypes) [7-11] et sur SiC polycristallin, mais pour nous les seules valeurs utiles sont celles *calculées* par Tolpygo [12], à partir de constantes élastiques de C et Si. Malgré leur origine non expérimentale, elles nous paraissent assez fiables : Arlt et Schöder [9] ont comparé leurs propres mesures sur α-SiC avec les résultats de Tolpygo, transformés (approximativement) dans le système hexagonal et ils ont constaté un écart de 1-10 %. Feldman *et al.* [13] ont calculé à partir des données de Tolpygo les vitesses de son dans la direction ⟨ 111 ⟩, pour prédire les fréquences acoustiques à $k/k_{max} = 0{,}29$. Ayant comparé les résultats avec les mesures optiques sur le polytype 21 R, l'écart n'a pas dépassé 1 et 2 % pour l'un et l'autre mode.

La constante piézoélectrique, outre des difficultés expérimentales, présente plusieurs difficultés concernant l'interprétation de son signe : celui-ci dépend non seulement du sens de l'effet mesuré, mais aussi du choix du système des coordonnées (de l'orientation de la base Zn — S) et de certaines conventions qui concernent le signe des contraintes. Le résultat d'une expérience peut être formulé d'une façon « covariante » comme suit : « Si le cristal de ZnS est dilaté dans la direction ⟨ 111 ⟩, la charge positive apparaît sur les faces A (atomes du métal) » [14].

Pour traduire ce résultat expérimental en un signe de e_{14} qui correspondrait à toutes les conventions et au système de coordonnées utilisé dans notre travail, il convient d'abord de rappeler, que c'est la couche Zn la plus proche de la couche S qui se présente comme la face (111) métallique, exposée par le clivage d'un cristal ZnS. Autrement dit, les cristaux ne sont jamais clivés selon la figure A8.1 *a*, nous les trouvons toujours comme sur la figure A8.1 *b* ou *c*.

Il existe des méthodes [15-19] pour discerner la face A de la face B, en utilisant notamment les rayons X ou l'attaque chimique des surfaces. Il est donc possible de distinguer les directions ⟨ 111 ⟩ et ⟨ $1\,1\,\bar{1}$ ⟩, mais il serait tout à fait arbitraire de définir quelle est la face (111) ou la face ($1\,1\,\bar{1}$), si on se borne à des considérations *macroscopiques*. Nous sommes donc libres de retenir le choix que nous avons fait à l'échelle *microscopique* dans le présent travail : en plaçant Zn à l'origine et S à $a/4\,(111)$, nous orientons la direction ⟨ 111 ⟩ comme sur la figure *d*. La dilatation du cristal dans la direction ⟨ 111 ⟩ est décrite par le tenseur de déformation $s_{\alpha\beta} > 0$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$; selon l'expé-

TABLEAU A8.2

Bibliographie des travaux expérimentaux sur les constantes diélectriques.

	Référence		$\varepsilon^0 \equiv \varepsilon^\infty$	n	Température	
C	[147]	Schmidt (1903)	5,5			
	[146]	Handbook (1961)		2,4186		$\lambda = 578$ Å
	[148]	Goryunova (1965)	5,7			
	[149]	Kucher *et al.* (1966)	5,851			
Si	[150]	Dunlap jr. *et al.* (1953)	$11,7 \pm 0,2$			1 MHz
	[151]	Salzberg (1957)		3,42	299° K	$\lambda = 589$ Å
	[152]	Watson *et al.* (1959)	13,7			24 000 MHz
	[153]	Aronson *et al.* (1964)		$3,41 \pm 0,03$	Ambiante	345-385 cm^{-1}, 50-90 cm^{-1}
	[148]	Goryunova (1965)	12,0			
Ge	[154]	Dunlap *et al.* (1953)	$15,8 \pm 0,2$		77° K	1 MHz
	[155]	Salzberg *et al.* (1958)		4,01	300° K	$\lambda = 0,589$ μ
	[156]	Baynham *et al.* (1960)	$16,3 \pm 0,2$		290° K	1 MHz
	[153]	Aronson *et al.* (1964)		$3,98 \pm 0,02$	7,5° K	150-225 cm^{-1}
				$3,90 \pm 0,02$	7,5° K	250-425 cm^{-1}
				$3,98 \pm 0,02$	Ambiante	70-120 cm^{-1}
	[148]	Goryunova (1965)	16,0			
Sn	[157]	Lindquist *et al.* (1964)	24			
	[38]	Price *et al.* (1971)	$\geqslant 24$			

	Référence		ε^0	ε^∞	n	Température	
SiC	[127]	Burstein *et al.* (1967)		6,7			
AlSb	[105]	Hass *et al.* (1962)		10,2			
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		10,2			
GaP	[130]	Welker (1955)			Tableau $n(\lambda)$		
	[99]	Kleinman *et al.* (1960)	$10,182 \pm 0,2$	$8,457 \pm 0,2$			
	[131]	Bond (1965)			3,308		$\lambda = 6\,328$ Å
	[103]	Barker, jr. (1968)	11,10	9,09			
	[105]	Hass *et al.* (1969)		8,5			
GaAs	[133]	Hambleton *et al.* (1961)			3,313-3,298		Tableau $n(\lambda)$, pour $\lambda = 3$-5 μm
	[134]	Piriou *et al.* (1962)			3,322-3,133		Tableau $n(\lambda)$, pour $\lambda = 5$-25 μm
	[105]	Hass *et al.* (1962)		10,9			
	[135]	Marple (1964)			3,589-3,329	103° K	Tableau $n(\lambda)$, pour $\lambda = 0,8$-1,7 μm
					3,603-3,362	300° K	
	[106]	Iwasa *et al.* (1964)	13,13	11,10	3,332		
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		10,9			
GaSb	[105]	Hass *et al.* (1962)		14,4			
	[127]	Burstein (1967)		14,4			
InP	[105]	Hass *et al.* (1962)		9,6			
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		9,6			
InAs	[105]	Hass *et al.* (1962)		12,3			
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		12,3			
InSb	[105]	Hass *et al.* (1962)	17,88	15,68		He	
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		15,7			

TABLEAU A8.2 *(suite)*

		Référence	ε^0	ε^∞	n	Température	
ZnS	[71, 72]	Allen *et al.* (1912, 1913)			2,369		589 μm
					2,340		671 μm
	[73]	Højendahl (1938)			2,251		
	[74]	Tessman *et al.* (1953)			2,368		
	[75]	Czyzak *et al.* (1957)			2,488		440 μm
					2,414		500 μm
					2,280		1 400 μm
	[62]	Deutsch (1962)		4,7			
	[76]	Sharma *et al.* (1963)	8,78				7,25 MHz
	[64]	Manabe *et al.* (1967)	8,9	5,7		300° K	
	[65]	Le Toullec (1968)		5,2			
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	8,32 ± 2 %			25° C	
			8,08 ± 2 %			— 196° C	
ZnSe	[87]	Aven *et al.* (1961)	8,1 ± 0,3	5,75 ± 0,1			
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	9,12 ± 2 %			25° C	
	[122]	Marple (1964)		5,90			
	[89]	Mitsuishi *et al.* (1965)	7,6	5,4		290° K et 80° K	
	[90]	Mitra (1966)	9,2	6,1			
	[64]	Manabe *et al.* (1967)	7,6	5,4		300° K et 100° K	
	[123]	Hadni *et al.* (1967)	Représentation graphique en fonction de λ			300° K et 90° K	
	[93]	Riccius (1968)	9,2	6,2		Ambiante	
	[94]	Hadni *et al.* (1968)	9,6	6,3		290° K	
			9,53	6,3		80° K	
ZnTe	[124]	Kiryashina (1957)	18,6				
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	10,1			25° C	
	[122]	Marple (1964)		7,28	2,68		
	[125]	Sliker *et al.* (1966)		7,26			
	[126]	Segal *et al.* (1967)	9,67				
	[97]	Narita *et al.* (1967)	10,38	7,8			
	[64]	Manabe *et al.* (1967)	9,1	6,7			
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		7,8			
	[94]	Hadni *et al.* (1968)	8,3	6,2			
	[93]	Riccius (1968)	10,3	7,62		Ambiante	
CdTe	[128]	Planker *et al.* (1960)		7,6			
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	9,65			— 196° C	
	[122]	Marple (1964)		7,2			
	[129]	Reynolds *et al.* (1965)		7,13	2,67		
	[126]	Segal *et al.* (1967)	9,65				
	[64]	Manabe *et al.* (1967)	10,2	7,1			
	[65]	Le Toullec (1968)	10,4	7,3		Ambiante	
CuI	[136]	Haase (1928)			2,29	Ambiante	λ = 7 000 Å
	[137]	Shepard (1949)	≈ 15,1			Ambiante	
	[138]	Reiss (1959)			≈ 2,6	77° K	λ = 4 300 Å
	[111]	Plendl *et al.* (1966)			≈ 3,1	Ambiante	
					≈ 3,1	N_2	
					≈ 3,5	H_2	
			15,1		2,39		
	[139]	Handbook (1967)		5,5	2,34		
	[140]	Hanson *et al.* (1972)	? 6,5			4° K	« ? » fait par R. C. Hanson
CuBr	[136]	Haase (1928)			2,09	Ambiante	λ = 7 000 Å
	[137]	Shepard (1949)	8,0				
	[138]	Reiss (1959)			2,3	77° K	λ = 4 500 Å
	[111]	Plend et al. (1966)			≈ 1,8	N_2	
					≈ 2,1	H_2	
			8,0		2,09		
	[140]	Hanson *et al.* (1972)	? 6,6			80° K	« ? » fait par R. C. Hanson
CuCl	[136]	Haase (1928)			1,9	Ambiante	λ = 7 000 Å
	[73]	Højendahl (1938)		3,6			
	[137]	Shepard (1949)	10,0				
	[138]	Reiss (1959)			≈ 2,2	77° K	λ = 4 100 Å
	[142]	Hutson *et al.* (1962)	7,9			300° K	
			7,0			80° K	
			7,0			4° K	
	[141]	Sterzer *et al.* (1964)	7,5				
	[111]	Plendl *et al.* (1966)			≈ 2,20	N_2	
					≈ 2,0	H_2	
	[139]	Handbook (1967)		3,7			
	[127]	Burstein *et al.* (1967)		4,8			
	[143]	Yozo *et al.* (1968)			2,2		
	[117]	Hadni *et al.* (1968)		4,84	2,2	290-25° K	
	[144]	Feldman *et al.* (1969)			1,96		λ = 0,633
	[5]	Kaminow *et al.* (1972)	≈ 7			100° K	
			≈ 8			300° K	5-110 MHz
	[145]	Stolen (1972)	7,9				λ = 320 μ et 144 μ

TABLEAU A8.3

Bibliographie des mesures des constantes élastiques.

		Référence	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Température	
			10^{11} dynes cm^{-2}				
C	[178]	Bhagavantam *et al.* (1946)	95,0	39,0	43,0		
	[179]	Prince *et al.* (1953)	110,0	33,0	44,0		
	[180]	MacSkimin *et al.* (1957)	107,6	12,50	57,68		
	[181]	Krishnan *et al.* (1958)	94,9 ± 5 %	15,1 ± 5 %	52,1 ± 5 %		
Si	[182]	Mac Skimin (1953)	16,563	6,390	7,956	25° C	Dépendance c_{ij}(T)
			16,595	6,405	7,963	0° C	
			16,746	6,498	8,007	− 193° C	
	[183]	Raman (1955)	16,56	6,386	7,953		
Ge	[182]	Mac Skimin (1953)	12,897	4,8346	6,7130	25° C	Dépendance c_{ij}(T)
			12,92	4,844	6,724	0° C	
			13,15	4,94	6,836	− 193° C	
	[183]	Raman (1955)	12,88	4,825	6,705		
α-Sn	[43]	Price *et al.* (1971)	6,90	2,93	3,62	90° K	Neutrons
β-SiC	[12]	Tolpygo (1960)	35,23	14,04	23,29		Calculé
AlSb	[174]	Bolef *et al.* (1960)	8,939	4,427	4,155	27° C	
	[161]	Haudbook (1967)	8,94	4,43	4,16	Ambiante	
GaP	[162]	Weil *et al.* (1966)	14,11 ± 0,28 %	6,187 ± 0,56 %	7,043 ± 0,40 %	300° K	
	[163]	Weil *et al.* (1968)	14,12	6,253	7,047	300° K	
	[104]	Fray *et al.* (1968)	14,36 ± 1,1	6,26 ± 0,56	7,58 ± 0,45		
GaAs	[164]	Bateman *et al.* (1959)	11,88	5,38	5,94	300° K	
	[165]	Garland *et al.* (1962)	11,81	5,32	5,94	300° K	
			12,21	5,66	5,99	77,4° K	
			12,26	5,71	6,00	0° K	Extrapolé
GaSb	[170]	Bateman *et al.* (1959)	8,849	4,037	4,325	25° C	
	[81]	Einspruch *et al.* (1963)	8,97	4,12	4,48	29° C	
	[175]	McSkimin (1968)	8,84	4,03	4,32	Ambiante	
InP	[176]	Hickernell *et al.* (1966)	10,22	5,76	4,60	Ambiante	
InAs	[177]	Gerlich (1963)	8,329	4,526	3,959	Ambiante	
	[161]	Handbook (1967)	8,33	4,53	3,96	Ambiante	
InSb	[166]	De Vaux *et al.* (1956)	6,6	3,8	3,0	Ambiante	
	[167]	Potter (1956)	6,48	3,27	3,09	0° C	c_{ij}(T)pour T = −273° C 0° C et 400° C
	[168]	Potter (1956)	6,472	3,265	3,071	+ 27° C	c_{ij}(T) pour T = −273° C à + 327° C
	[169]	McSkimin (1957)	6,717	3,665	3,018	+ 27° C	
	[170]	Bateman *et al.* (1959)	6,717	3,665	3,018	+ 25° C	
	[171]	Slutsky *et al.* (1959)	6,669	3,645	3,020	+ 27° C	c_{ij}(T) pour T = −273° C à + 27° C
	[161]	Handbook (1967)	6,67	3,65	3,02	Ambiante	
ZnS	[77]	Voigt (1918)	9,42	5,68	4,36	293° K	
	[78]	Bhagavantam (1944)	10,79	7,22	4,12	Ambiante	
	[79]	Herman (1946)	10,7	7,22	4,12		
	[80]	Prince *et al.* (1951)	10,0	6,5	3,4	Ambiante	
	[81]	Einspruch *et al.* (1963)	9,76	5,9	4,51	302° K	
	[82]	Zarembovitch (1963)	10,32	6,46	4,62	293° K	
			10,58 ± 0,06	6,58 ± 0,07	4,70 ± 0,05	0° K	Extrapolation
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	10,46	6,53	4,613	298° K	
			10,71	6,67	4,655	77° K	
ZnSe	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	8,10	4,88	4,41	25° C	
	[159]	Lee (1970)	8,59 ± 0,03	5,06 ± 0,04	4,06 ± 0,02	295° K	Tableau c_{ij}(T)
ZnTe	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	7,13	4,07	3,12	25° C	
	[159]	Lee (1970)	7,11 ± 0,03	4,07 ± 0,04	3,13 ± 0,02	295° K	
CdTe	[160]	McSkimin *et al.* (1962)	5,351	3,681	1,994	25° C	
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	6,15	4,30	1,96	− 196° C	
	[161]	Handbook (1966)	5,35	3,68	1,99	Ambiante	
CuI	[53]	Hennion *et al.* (1972)	4,05 ± 10 %	3,05 ± 10 %	1,58 ± 10 %	Ambiante	Neutrons
	[140]	Hanson *et al.* (1972)	4,51 ± 0,2	3,07 ± 0,24	1,82 ± 0,02	300° K	
CuBr	[140]	Hanson *et al.* (1972)	4,58 ± 0,2	3,54 ± 0,24	1,39 ± 0,02	300° K	
CuCl	[172]	Toshio Inoguchi *et al.* (1969)	1,99	1,75	1,53		s_{ij} mesurés convertis en c_{ij} par Toshio *et al.*
			2,72	1,86	1,57		Convertis par K. K.
	[173]	Halberg *et al.* (1969)	4,82	3,89	1,47		
	[140]	Hanson *et al.* (1972)	4,54 ± 0,2	3,64 ± 0,26	1,38 ± 0,05	300° K	

TABLEAU A8.4

Bibliographie des données expérimentales sur les constantes piézoélectriques.

		Référence	$\lvert e_{14} \rvert$ (*a*)	$\lvert d_{14} \rvert$ (*b*)	sgn e_{14} (*c*)	
AlSb	[14]	Arlt *et al.* (1968)	2,04 ± 20 %	4,92 ± 20 %	−	Température ambiante
GaP	[14]	Arlt *et al.* (1968)			−	Extrapolé
	[184]	Nelson *et al.* (1968)	≈ 3		−	
GaAs	[185]	Hutson *et al.* (1962)	3,6			25° C
	[186]	Charlson *et al.* (1963)		7,79 ± 3 %		
	[187]	Zerbst *et al.* (1963)			−	
	[188]	Arlt (1965)	≈6,3 ± 20 %			Température ambiante
	[189]	Hambledon (1965)	4,7 ± 0,2	7,9 ± 0,2	−	77° K
	[14]	Arlt *et al.* (1968)	4,8 ± 10 %	8,09 ± 10 %	−	Température ambiante
GaSb	[14]	Arlt *et al.* (1968)	3,78 ± 20 %	7,8 ± 20 %	−	
InAs	[14]	Arlt *et al.* (1968)	1,35 ± 20 %	4,2 ± 20 %	−	
InSb	[14]	Arlt *et al.* (1968)	2,13 ± 10 %	7,05 ± 10 %	−	Température ambiante
ZnS	[84]	Van der Veen (1911)		8,24		
	[85]	Coster *et al.* (1930)			+	
	[86]	Knol (1932)		9,8	+	
	[22]	Cady (1964)	4,2	9,7		(*d*)
	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	4,41 ± 3 %	9,54 ± 3 %		25° C
			4,86 ± 3 %	10,38 ± 3 %		− 196° C
	[14]	Arlt *et al.* (1968)			+	
ZnSe	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	1,47 ± 8 %	3,3 ± 5 %		25° C
			1,34			(*e*)
	[14]	Arlt *et al.* (1965)			+	(*f*)
ZnTe	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	0,852 ± 6 %	2,73 ± 5 %		25° C
	[14]	Arlt *et al.* (1965)			+	
CdTe	[83]	Berlincourt *et al.* (1963)	1,01 ± 6 %	5,04 ± 5 %		− 196° C
	[14]	Arlt *et al.* (1965)			+	
CuI	[140]	Hanson *et al.* (1972)	3,9 ± 10 %	2,19 ± 10 %	+	4° K
CuBr	[140]	Hanson *et al.* (1972)	8,1 ± 10 %	5,1 ± 10 %	+	80° K
CuCl	[172]	Inoguchi *et al.* (1969)		5,58		
	[190]	Miller *et al.* (1971)			+	
	[140]	Hanson *et al.* (1972)	10,2 ± 10 %	6,9 ± 10 %	+	300° K
			12,3 ± 10 %	8,1 ± 10 %	+	80° K
			12,3 ± 10 %	8,1 ± 10 %	+	4° K

(*a*) en 10^4 e. s. u. cm^{-2} ; (*b*) en 10^{-8} c. s. u. dyn^{-1} ; (*c*) par rapport au système avec Zn à 0 et S à $a/4(111)$; (*d*) moyenne pondérée de réf. [84] et [86] ; (*e*) calculé à partir de d_{14} avec c_{44} de Lee, réf. [159] ; (*f*) interpolation entre ZnS, ZnTe et composés III-V.

rience précitée elle fait apparaître les charges comme sur la figure A8.1 *d*, donc la polarisation macroscopique $P_\alpha > 0$, $\alpha = 1, 2, 3$. L'équation qui définit la constante piézoélectrique (1.8.2) s'écrit (au champ $\mathbf{E} = 0$)

$$P_1 = e_{14} s_{23} \qquad \text{(A8.1)}$$

compte tenu de la symétrie (1.8.5) ; donc $e_{14} > 0$ dans ZnS.

Notre conclusion est conforme aux recommandations de « Standards on Piezoelectric Crystals » [20] selon lesquelles

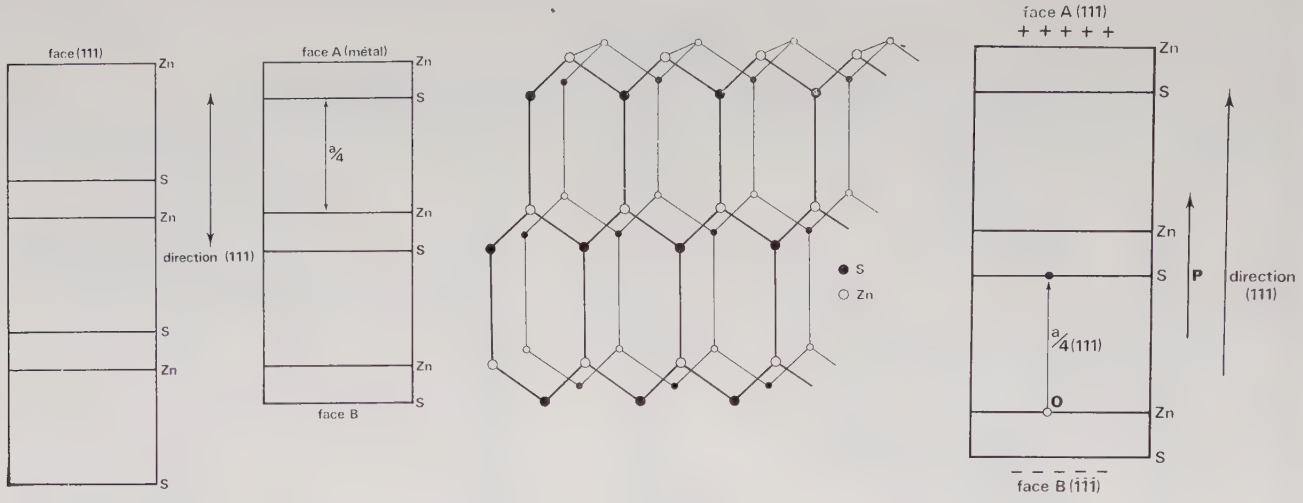


FIG. A 8.1. *a*, *b*, *c*, *d*.

a) les axes de coordonnées doivent être choisis parallèles aux axes quaternaires et former un système droite ;

b) le choix de l'orientation des axes est celui choisi par le premier chercheur ayant travaillé dans le domaine. (A notre connaissance, c'est Coster *et al.* [15] qui ont choisi, en 1930, $e_{14} > 0$ pour ZnS) ;

c) il serait préférable que, dans la série d_{33}, d_{11}, d_{22}, d_{36}, d_{31}, la première constante qui n'est pas zéro soit positive. (Dans notre cas, $d_{33} = d_{11} = d_{22} = 0$; $0 \neq d_{36} = d_{14} > 0$, car $e_{14} = d_{14} c_{44}$).

Résumons quelles sont les causes les plus fréquentes d'une certaine confusion dans les divers travaux.

a) Orientation des axes : si nous plaçons Zn à $a/4\,(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$ et S à l'origine, e_{14} ne change pas de signe. Par contre, avec le choix S à **0**, Zn à $a/4\,(111)$ ou S à $a/4\,(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$ et Zn à **0**, le signe de e_{14} est inversé. Si nous avions choisi (par erreur) la suite de couches selon la figure A8.1 (*a*) au lieu de (*b*), le signe de e_{14} se serait également inversé. Le choix d'un système gauche des coordonnées *xyz* n'a pas d'influence sur e_{14} dans la blende.

b) Orientation des contraintes. En même temps que la constante piézoélectrique e_{14} introduite par (1.8.2), on utilise souvent le module piézoélectrique d_{14} défini par l'équation

$$P_\alpha = \sum_{\beta\gamma} d_{\alpha,\beta\gamma} S_{\beta\gamma} \qquad (A8.2)$$

$S_{\beta\gamma}$ est le tenseur des contraintes et dans la blende $e_{14} = d_{14} c_{14}$ [22]. Selon les conventions actuelles [20, 22], les contraintes qui provoquent l'expansion sont positives, celles qui entraînent la compression, négatives. Mais dans les éditions précédentes de Cady [21], on respectait la plus ancienne convention de Voigt, qui était exactement l'inverse.

RÉFÉRENCES

(Appendice 8)

[1] HASS (M.). — *Semiconductors and semimetals* (Willardson, Beer, éd.), Academic Press, 1967, vol. *3*, p. 11.

[2] KRAUZMAN (M.). — *Light scattering spectra of solids* (G. B. Wright, éd.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969, p. 109.

[3] BESERMAN (R.). — *Communication privée.*

[4] KRAUZMAN (M.). — *Communication privée.*

[5] KAMINOV (I. P.), TURNER (E. H.) — *Phys. Rev.*, 1972, B *5*, 1564

[6] CARABATOS (C.), HENNION (B.), KUNC (K.), MOUSSA (F.), SCHWAB (C.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 770.

[7] WACHTMAN (J. B.), LAM (D. G., Jr.). — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, *42*, 254.

[8] EINSPRUCH (N. G.), CLAIBORNE (L. T.). — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1963, *35*, 925.

[9] ARLT (G.), SCHÖDER (G. R.). — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1965, *37*, 384.

[10] SCHREIBER (E.), SAGA (N.). — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, *49*, 342.

[11] SCHREIBER (E.), SAGA (N.). — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, *51*, 223.

[12] TOLPYGO (K. B.). — *Fiz. Tverd. Tela.*, 1960, *2*, 2655 ; *Soviet Phys.-Solid State*, 1960, *2*, 2367.

[13] FELDMAN (D. W.) *et al.* — *Phys. Rev.*, 1968, *173*, 787.

[14] ARLT (G.), QUADFLIEG (P.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1968, *25*, 323.

[15] COSTER (D.), KNOL (K. S.), PRINS (J. A.). — *Z. Phys.*, 1930, *63*, 345.

[16] WAREKOIS (E. P.), METZGER (P. H.). — *J. Appl. Phys.*, 1959, *30*, 960.

[17] WHITE (J. G.), ROTH (W. C.). — *J. Appl. Phys.*, 1959, *30*, 946.

[18] GATOS (H. C.), LAVINE (M. C.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1960, *107*, 427.

[19] ZARE (R.), COOK (W. R., Jr.), SHIOZAWA (L. R.). — *Nature*, 1961, vol. 189, n° 4760, p. 217.

[20] Proc. I. R. E. *(The Institute of Radio Engineers)*, 1949, *37*, 1378.

[21] CADY (W. G.). — *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York, 1946.

[22] CADY (W. G.). — *Piezoelectricity*, édition 1964.

[23] YARNELL (J. L.), WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.). — *Phys. Rev. Letters*, 1964, *13*, 13.
[24] WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.), YARNELL (J. L.). — Inelastic scattering of neutrons, Conf. Bombay, 1964, IAEA, Vienna, 1965, vol. 1, p. 361.
[25] WARREN (J. L.), YARNELL (J. L.), DOLLING (G.), COWLEY (R. A.). — *Phys. Rev.*, 1967, *158*, 805.
[26] PECKHAM (G.). — *Solid State Comm.*, 1967, *5*, 311.
[27] BROCKHOUSE (B. N.). — *Phys. Rev. Letters*, 1959, *2*, 256.
[28] DOLLING (G.). — Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, IAEA, Vienna, 1963, vol. II, p. 37.
[29] DOLLING (G.). — Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, IAEA, Vienna, 1965, vol. I, p. 249.
[30] NILSSON (G.), NELIN (G.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 364.
[31] BROCKHOUSE (B. N.), IYENGAR (P. K.). — *Phys. Rev.*, 1957, *108*, 894.
[32] PELAH (I.), EISENHAUER (C. M.), HUGHES (D. J.), PALEVSKY (H.). — *Phys. Rev.*, 1957, *108*, 1091.
[33] BROCKHOUSE (B. N.), IYENGAR (P. K.). — *Phys. Rev.*, 1958, *111*, 747.
[34] BROCKHOUSE (B. N.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1959, *8*, 400.
[35] GHOSE (A.), PALEVSKY (H.), HUGHES (D. J.), PELAH (I.), EISENHAUER (C. M.). — *Phys. Rev.*, 1959, *113*, 49.
[36] BROCKHOUSE (B. N.). — Inelastic scattering of neutrons in liquids and solids, IAEA, Vienna, 1963, vol. II, p. 113.
[37] BROCKHOUSE (B. N.), DASANNACHARYA (B. A.). — *Solid State Comm.*, 1963, *1*, 205.
[38] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 1268.
[39] YARNELL (J. L.), WARREN (J. L.), WENZEL (R. G.), DEAN (P. J.). — Neutron inelastic scattering, Symposium Copenhagen, 1968, IAEA, Vienna, 1968, vol. I, p. 301.
[40] YARNELL (J. L.). — *Communication privée.*
[41] WAUGH (J. L. T.), DOLLING (G.). — *Phys. Rev.*, 1963, *132*, 2410.
[42] DOLLING (G.), WAUGH (J. L. T.). — *Lattice Dynamics* (R. F. Wallis, éd.), Pergamon Press, London, 1965, p. 19.
[43] PRICE (D. L.), ROWE (J. M.), NICKLOW (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *1*, 1268.
[44] PONS-CORBEAU (J.), JOUFFROY (J.). — *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.*, 1967, *XC*, 498.
[45] FELDKAMP (L. A.). — *Thesis*, University of Michigan, 1969.
[46] FELDKAMP (L. A.), VENKATARAMAN (G.), KING (J. S.). — *Solid State Comm.*, 1969, *7*, 1571.
[47] FELDKAMP (L. A.), STEINMAN (D. K.), VAGELATOS (N.), KING (J. S.), VENKATARAMAN (G.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1971, *32*, 1573.
[48] KING (J. S.). — *Communication privée.*
[49] BERGSMA (J.). — Report RCN 121, Reactor Centrum Nederland, Petten, 1970.
[50] BERGSMA (J.). — *Phys. Letters*, 1970, *32* A, 324.
[51] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PEPY (G.), KUNC (K.). — *Phys. Letters*, 1971, *36* A, 376.
[52] CARABATOS (C.), HENNION (B.), KUNC (K.), MOUSSA (F.), SCHWAB (C.). — *Phys. Rev. Letters*, 1971, *26*, 770.
[53] HENNION (B.), MOUSSA (F.), PREVOT (B.), CARABATOS (C.), SCHWAB (L.). — *Phys. Rev. Letters*, 1972, *28*, 964.
[54] PATRICK (L.). — *Phys. Rev.*, 1968, *167*, 809.
[55] FELDMAN (D. W.), PARKER (J. H.), CHOYKE (W. J.), PATRICK (L.). — 1968, *170*, 698.
[56] JOUFFROY (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1967, B *265*, 67.
[57] RUBENS, cité selon BORN (M.), BORMANN (E.). — *Ann. Phys.* (Leipzig), 1920, *62*, 218.
[58] PARODI (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1937, *205*, 1224.
[59] COUTURE-MATHIEU (L.), MATHIEU (J. P.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1953, *236*, 371.
[60] HASS (C.), MATHIEU (J. P.). — *J. Phys. Radium*, 1954, *15*, 492.
[61] MITSUISHI (A.), YOSHINAGA (H.), FUJITA (S.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, *13*, 1235.
[62] DEUTSCH (T.). — Proc. Int. Conf. Semicond., Exeter, 1962, p. 505.
[63] BALKANSKI (M.), NUSIMOVICI (M.), LE TOULLEC (R.). — *J. Phys.* (Paris), 1964, *25*, 305.
[64] MANABE (A.), MITSUISHI (A.), YOSHINAGA (H.). — *Japan. J. Appl. Phys.*, 1967, *6*, 593.
[65] LE TOULLEC (R.). — *Thèse*, Fac. Sci., Paris, 1968.
[66] BRAFMAN (O.), MITRA (S. S.). — *Phys. Rev.*, 1968, *171*, 931.
[67] NILSEN (W. G.). — Light scattering spectra of solids, Int. Conf. 1968 (G. B. Wright, éd.), Springer Verlag, 1969, p. 129.
[68] NILSEN (W. G.). — *Phys. Rev.*, 1969, *182*, 838.
[69] KRAUZMAN (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1968, B *266*, 1224.
[70] KRAUZMAN (M.). — *Thèse*, Fac. Sci., Paris, 1969.
[71] ALLEN (E. J.), CRENSHAW (J. L.), MERWIN (H. E.). — *Ann. J. Sci.*, 1912, *34*, 341.
[72] ALLEN (E. J.), CRENSHAW (J. L.), MERWIN (H. E.). — *Z. Anorg. Chem.*, 1913, *79*, 125.
[73] HØJENDAHL. — Det. Kong. Danske Videnskab Selskab, *Mat. fys. Medd.*, 1938, *16*, n° 2, p. 66 ; cité selon BORN-HUANG, tab. 17.
[74] TESSMAN (J. R.), KAHN (A. H.), SHOCKLEY (W.). — *Phys. Rev.*, 1953, *92*, 890.
[75] CZYZAK (S. J.), BAKER (W. M.), CRANE (R. C.), HOWE (J. B.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1957, *47*, 240.
[76] SHARMA (M. N.), GUPTA (S. S.). — *Indian. J. Phys.*, 1963, *37*, 33.
[77] VOIGT (W.). — Nach. Gess. Wiss. Gott, *Math. Phys. Klasse*, 1918, 424.
[78] BHAGAVANTAM, SURYANARAYANA. — *Proc. Ind. Sci.*, 1944, *42*, 304.
[79] HERMAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1946, *18*, 409.
[80] PRINCE, WOOSTER. — *Acta Cryst.*, 1951, *4*, 191.
[81] EINSPRUCH (N. G.), MANNING (R. J.). — *J. Acoust. Soc. Am.*, 1963, *35*, 215.
[82] ZAREMBOVITCH (A.). — *J. Phys.* (Paris), 1963, *24*, 1097.
[83] BERLINCOURT (D.), JAFFE (H.), SHIOZAWA (L. R.). — *Phys. Rev.*, 1963, *129*, 1009.
[84] VAN DER VEEN (A. L. W. E.). — *Thesis*, Delft 1911, *Ztschr. Kr.*, 1913, *51*, 545 ; cité selon CADY, Réf. [22], p. 229.
[85] COSTER (D.), KNOL (K. S.), PRINS (J. A.). — *Z. Phys.*, 1930, *63*, 345.
[86] KNOL (K. S.). — *Konnink. Akad.*, Amst., 1932, *35*, 99.
[87] AVEN (M.), MARPLE (D. T. F.), SEGALL (B.). — *J. Appl. Phys.*, 1961, suppl., *32*, 2261.
[88] HALSTED (R. E.), LORENZ (M. R.), SEGALL (B.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1961, *22*, 109.
[89] MITSUISHI (A.), YOSHINAGA (H.), YATA (K.), MANABE (A.). — *Japan. J. Appl. Phys.*, 1965, *4*, 581.
[90] MITRA (S. S.). — Proc. Int. Conf. Semicond., Kyoto, 1966 ; *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, suppl., *21*, 61.
[91] KRAUZMAN (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1967, B *264*, 1117.

[92] TAYLOR (W.). — *Phys. Letters*, 1967, *24* A, 556.
[93] RICCIUS (H. D.). — *J. Appl. Phys.*, 1968, *39*, 4381.
[94] HADNI (A.), CLAUDEL (J.), STRIMER (P.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1968, *26*, 241.
[95] IRWIN (J. C.), LA COMBE (J.). — *Can. J. Phys.*, 1970, *48*, 2499.
[96] LA COMBE (J. L.), IRWIN (J. C.). — *Solid State Comm.*, 1970, *8*, 1427.
[97] NARITAS (S.), HARADA (H.), NAGASAKA (K.). — *J. Phys. Soc.* (Japan), 1967, *22*, 1176.
[98] MITRA (S. S.), BRAFMAN (O.), DANIELS (W. B.), CRAWFORD (R. K.). — *Phys. Rev.*, 1962, *186*, 942.
[99] KLEINMAN (D. A.), SPITZER (W. G.). — *Phys. Rev.*, 1960, *118*, 110.
[100] HOBDEN (M. V.), RUSSELL (J. P.). — *Phys. Letters*, 1964, *13*, 39.
[101] RUSSEL (J. P.). — *J. Phys.*, 1965, *26*, 620.
[102] MOORADIAN (A.), WRIGHT (G. B.). — *Solid State Comm.*, 1966, *4*, 431.
[103] BARKER (A. S., Jr.). — *Phys. Rev.*, 1968, *165*, 917.
[104] FRAY (S.) *et al.* — *Light scattering spectra of solids* (G. B. Wright, éd.), Proc. Int. Conf., 1968, Springer, 1969.
[105] HASS (M.), HENVIS (B. V.). — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1962, *23*, 1099.
[106] IWASA (S.), BALSLEV (I.), BURSTEIN (E.). — *Physics of semiconductors*, Proc. 7th Int. conf., Paris, 1964, Dunod, Paris, Acad. Press, New York, 1964, p. 1077.
[107] SANDERSON (R. B.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, *26*, 803.
[108] WAGNER (V.). — *Thèse*, Université de Freiburg, 1965, cité selon réf. [1].
[109] GEICK (R.). — Cité selon réf. [1].
[110] TURNER (V. J.), REESE (W. E.). — *Phys. Rev* , 1962, *127*, 126.
[111] PLENDL (J. N.), HADNI (A.), CLAUDEL (J.), HENNINGER (Y.), MORLOT (G.), STRIMER (P.), MANSUR (L. C.). — *Appl. Optics*, 1966, *5*, 397.
[112] HENNINGER (Y.), MORLOT (G.), HADNI (A.). — *J. Phys.*, 1965, *26*, 143.
[113] MATHIEU (J. P.), POULET (H.), TRAMER (A.). — *Z. Electrochem.*, 1960, *64*, 699.
[114] IWASA (S.), BURSTEIN (E.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1963, *10*, 392.
[115] IWASA (S.), BURSTEIN (E.). — *J. Phys.*, 1965, *26*, 614.
[116] CORET (A.), LEVY (R.), GRUN (J. B.), MYSYROWICZ (A.), NIKITINE (S.). — *Phys. Letters*, 1966, *32*, 576.
[117] HADNI (A.), BREHAT (F.), CLAUDEL (J.), STRIMER (P.). — *J. Chem. Phys.*, 1968, *49*, 471.
[118] ROBERTSON (R.), FOX (J.), MARTIN (A.). — *Phil. Trans.*, 1934, A *232*, 463.
[119] ROBERTSON (R.), FOX (J.), MARTIN (A.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A *157*, 579.
[120] JOHNSON (F. A.), LOUDON (R.). — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1964, A *281*, 274.
[121] BUCHENAUER (C. J.), CARDONA (M.), POLLAK (F. H.). — *Phys. Rev.*, 1971, B *3*, 1243.
[122] MARPLE (D. T. F.). — *J. Appl. Phys.*, 1964, *35*, 539.
[123] HADNI (A.), HENRY (P.), LAMBERT (J. P.), MORLOT (G.), STRIMER (P.), CHANAL (D.). — *J. Phys.*, 1967, suppl., *28*, C_1-418.
[124] KIRYASHINE (Z. I.), POPOV (F. M.). — *Soviet. Phys.-Tech. Phys.*, 1957, *27*, 69.
[125] SLIKER (T. R.), JOST (J. M.). — *I. O. S. A.*, 1966, *56*, 130.
[126] SEGAL (B.), MARPLE (D. T. F.). — *Phys. and chemistry of II-VI compounds* (Aven, Prener, éd.), North Holland, 1967.
[127] BURSTEIN (E.), BRODSKY (H. M.), LUCOUSKY (G.). — *Int. J. Quant. Chem.*, 1967, *1* S, 759.
[128] PLANKER (K. J.), KANER (E.). — *Z. Angew. Phys.*, 1960, *12*, 425.
[129] REYNOLDS (D. C.), LITTON (C. W.), COLLIN (T. C.). — *Phys. Stat. Sol.*, 1965, *12*, 3.
130] WELKER (H.). — *J. Electron.*, 1955, *1*, 181 ; cité selon réf. [132].
[131] BOND (W. L.). — *J. Appl. Phys.*, 1965, *36*, 1674.
[132] SERAPHIN (B. O.), BENNETT (H. E.). — Dans *Semiconductors and semimetals* (Willardson, Beer, éd.), Acad. Press, New York, London, 1967, vol. I, p. 518.
[133] HAMBLETON (K. G.), HILSUM (C.), HOLEMAN (B. R.). — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1961, *77*, 1147.
[134] PIRIOU (B.), CABANNES (F.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1962, *255*, 2932.
[135] MARPLE (D. T. F.). — *J. Appl. Phys.*, 1964, *35*, 1241.
[136] HAASE. — *Z. Kristall.*, 1928, *68*, 82 ; cité selon réf. [112].
[137] SHEPARD (R.). — *Phys. Rev.*, 1949, *76*, 1215.
[138] REISS (R.). — *Cah. Phys.*, 1959, *13*, 129.
[139] *Handbook of chemistry and physics* (Weast, éd.), 48th ed., Chemical Rubber Co., 1967.
[140] HANSON (R. C.), HALLBERG (J. R.), SCHWAB (C.). — *Appl. Phys. Letters*, 1972, *21*, 490.
[141] STERZER (F.), BLATTNER (D.), MINITER (S.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1964, *54*, 62.
[142] HUTSON (A. R.), WHITE (D. L.). — *J. Appl. Phys.*, 1962, *33*, 40.
[143] YOZO (K.), TERVO (K.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, *25*, 644.
[144] FELDMAN (A.), HOROWITZ (D.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1969, *59*, 1406.
[145] STOLEN (R. H.). — Mesures non publiées, citées selon [5].
[146] AIGRAIN (P.), BALKANSKI (M.). — *Selected constants relative to semiconductors*, Pergamon Press, 1961.
[147] SCHMIDT (W.). — *Ann. Phys.*, 1903, *11*, 114.
[148] GORYUNOVA (N. A.). — *Chemistry of diamond-like semiconductors*, Chapman and Hall, London, 1965.
[149] KUCHER (T. I.), NECHIPORUK (V. V.). — *Fiz. Tverd. Tela*, 1966, *8*, 317 ; *Soviet Physics-Solid State*, 1966, *8*, 261.
[150] DUNLAP (W. C., JR.), WATTERS (R. L.). — *Phys. Rev.*, 1953, *92*, 1396.
[151] SALZBERG (C. D.), VILLA (J. J.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1957, *47*, 244.
[152] WATSON (R. B.), ANDERSON (R. E.), THOMSON (J. C.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1959, *4*, 94.
[153] ARONSON (J. R.), MCLINDEN (H. G.), GIELISSE (P. J.). — *Phys. Rev.*, 1964, *135* A, 785.
[154] DUNLAP (W. C., JR.), WATTERS (R. L.). — *Phys. Rev.*, 1953, *92*, 1396.
[155] SALZBERG (C. D.), VILLA (J.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1958, *48*, 579.
[156] BAYNHAM (A. C.), GIBSON (A. F.), GRANVILLE (J. W.). — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1960, *75*, 306.
[157] LINDQUIST (R. E.), EWALD (A. W.). — *Phys. Rev.*, 1964, *135*, 1191.
[158] SPITZER (W. G.), KLEINMAN (D. A.), WALSH (D.). — *Phys. Rev.*, 1959, *113*, 127.
[159] LEE (B. H.). — *J. Appl. Phys.*, 1970, *41*, 2984.
[160] MCSKIMIN (H. J.), THOMAS (D. G.). — *J. Appl. Phys.*, 1962, *33*, 56.
[161] LANDOLT-BÖRNSTEIN. — *Numerical data and functional relationships*, New Series, Springer, Berlin, 1966, Group 3, Band 5.
[162] WEIL (R.), GROVES (W. O.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1966, vol. 11, n° 5, p. 746 (A).
[163] WEIL (R.), GROVES (W. O.). — *J. Appl. Phys.*, 1968, *39*, 4049.

[164] BATEMAN (T. B.), MCSKIMIN (H. J.), WHELAN (J. M.). — *J. Appl. Phys.*, 1959, *30*, 544.
[165] GARLAND (C. W.), PARK (K. C.). — *J. Appl. Phys.*, 1962, *33*, 759.
[166] DE VAUX (L. H.), PIZZARELLO (F. A.). — *Phys. Rev.*, 1965, *102*, 85.
[167] POTTER (R. F.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, *1*, 53.
[168] POTTER (R. F.). — *Phys. Rev.*, 1956, *103*, 47.
[169] MCSKIMIN (H. J.). — *IRE Trans. Ultrasonic Eng. PGUE*, 1957, *5*, 25.
[170] BATEMAN (T. B.), MCSKIMIN (H. J.), WHELAN (J. M.). — *J. Appl. Phys.*, 1959, *30*, 544.
[171] SLUTSKY (L. J.), GARLAND (C. W.). — *Phys. Rev.*, 1959, *113*, 167.
[172] TOSHIO INOGUCHI, TAKAAKI OKAMOTO, MASAYOSHI KOBA. — *Sharp Technical Journal*, 1969, *12*, 59-64.
[173] HALBERG (J.), HANSON (C.). — Mesures non publiées, citées selon CARABATOS (C.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1969, B *268*, 1658.
[174] BOLEF (D. I.), MENES (M.). — *J. Appl. Phys.*, 1960. *31*, 1426.
[175] MCSKIMIN (H. J.), JAYARAMAN (A.), ANDREATCH (P.), BATEMAN (T. B.). — *J. Appl. Phys.*, 1968, *39*, 4127,
[176] HICKERNELL (F. S.), GAYTON (W. R.). — *J. Appl. Phys.*, 1966, *37*, 462.
[177] GERLICH (D.). — *J. Appl. Phys.*, 1963, *34*, 2915.
[178] BHAGAVANTAM (S.), BHIMASENACHAR (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1946, A *187*, 381.
[179] PRINCE (E.), WOOSTER (W. A.). — *Acta Cryst.*, 1953, *6*, 450.
[180] MC SKIMIN (H. J.), BOND (W. L.). — *Phys. Rev.*, 1957, *105*, 116.
[181] KRISHNAN (R. S.), CHANDRASEKHARAN (V.), RAJAGOPAL (E. S.). — *Nature*, 1958, *182*, 518.
[182] MC SKIMIN (H. J.). — *J. Appl. Phys.*, 1953, *24*, 988.
[183] RAMAN (C. V.). — *Curent Sci. India*, 1955, *24*, 325.
[184] NELSON (D. F.), TURNER (E. H.). — *J. Appl. Phys.*, 1968, *39*, 3337.
[185] HUTSON (A. R.), WHITE (D. L.). — *J. Appl. Phys.*, 1962, *33*, 40.
[186] CHARLSON (E. J.), MOTT (G.). — *Proc. IEEE*, 1963, *51*, 1239.
[187] ZERBST (M.), BOROFFKA (H.). — *Zeit. Naturforsch.*, 1963, *18 a*, 642.
[188] ARLT (G.). — *Ultrasonic Symposium*, Boston, Mass., 1965 ; cité selon réf. [189].
[189] HAMBLEDON (K. G.). — *Phys. Letters* (Netherlands), 1965, *16*, 241.
[190] MILLER (R. C.), ABRAHAM (S. C.), BARNS (R. L.), BERNSTEIN (J. L.), NORDLAND (W. A.), TURNER (E. H.). — *Solid State Comm.*, 1971, *9*, 1463.
[191] WYCKOFF (R. W.). — *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.
[192] GIESECKE (G.). — Dans *Semiconductors and semimetals* (Willardson, Beer, éd.), Academic Press, New York, London, 1966, vol. 2, p. 69.
[193] ROTH (W. L.). — Dans *Physics and chemistry of II-VI compounds* (Aven, Prener, éd.), North Holland, 1967.
[194] BESERMAN (R.). — *Communication privée*, 1972.
[195] NUSIMOVICI (M. A.), MESKAOUI (A.). — *Phys. Stat. Sol.* (*b*), 1972, *52*, K69.
[196] PREVOT (B.), CARABATOS (C.), LEROY (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1972, B *274*, 707.

* * *

Tableaux de données numériques omis de la présente publication

(Leur copie peut être demandée à l'auteur).

TABLEAU 2.2.1. — *Version ABμν du modèle ALD macroscopique.*

TABLEAU 2.2.2. — *Version ABμν du modèle ALD microscopique.*

TABLEAU 2.2.3. — *Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle ALD macroscopique.*

TABLEAU 2.2.4. — *Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle ALD microscopique.*

TABLEAU 2.2.5. — *Forces non centrales, modèle ALD macroscopique.*

TABLEAU 2.2.6. — *Forces non centrales, modèle ALD microscopique.*

TABLEAU 2.2.7. — *Version ABμν du modèle RIM.*

TABLEAU 2.2.8. — *Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle RIM macroscopique.*

TABLEAU 2.2.9. — *Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle RIM microscopique.*

TABLEAU 2.2.10. — *Forces non centrales, modèle RIM macroscopique.*

TABLEAU 2.2.11. — *Forces non centrales, modèle RIM microscopique.*

TABLEAU 3.1.1. — *Modèle ALD microscopique avec forces non-centrales, traduit en paramètres VFF.*

TABLEAU 3.6.1. — *Différentes échelles d'ionicité.*

TABLEAUX A1.1-A1.10. — *Paramètres des différentes versions du modèle ALD (groupés selon les composés, en accord avec les figures A1.1-A1.10).*

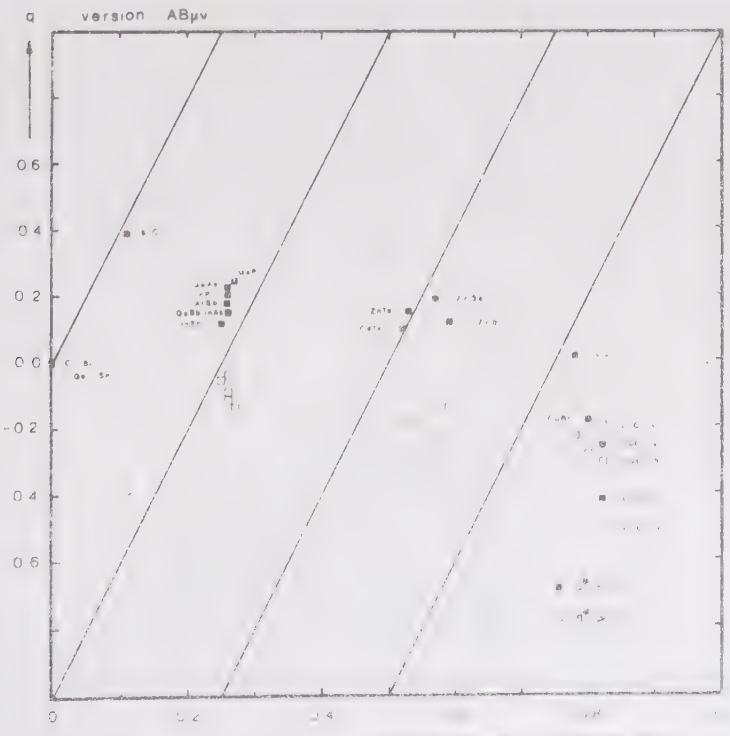
TABLEAUX A1.11-A1.20. — *Paramètres des différentes versions du modèle RIM (groupés selon les composés, en accord avec les figures A1.11-A1.20).*

TABLEAU A4.1. — *Coefficients de Coulomb pour la structure blende.*

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL

Tab. 2.2.1 : Version ABμν du modèle ALD macroscopique

composé	A	B	(μ+ν)/2	q	γ	α	q^e	x^2	c_{11}^{TH}	c_{12}^{TH}	c_{44}^{TH}	e_{14}^{TH}	composé
C	-1.569	-0.663	0.447	[illegible]	[illegible]	1.653	[illegible]	0.85E-02	94[illegible]	12.6[illegible]	63.38	0.0	C
SI	-0.555	-0.397	0.271	0.0	.0	7.144	[illegible]	0.12E-02	15.72	6.49	8.19	0.0	SI
GE	-0.[illegible]94	-0.329	0.158	0.0	0.0	9.975	[illegible]	0.22E-03	12.87	4.97	6.93	0.0	GE
SN	-0.350	-0.243	0.126	.0	[illegible]	14.441	[illegible]	.11E-03	7.[illegible]	2.92	3.59	0.0	SN
SIC	-1.[illegible]87	-0.721	0.[illegible]40	.389	-0.892	3.216	933	.31E-02	37.86	13.68	22.[illegible]	-0.02	SIC
SIC	-1.[illegible]87	-[illegible].721	0.[illegible]40	-0.389	[illegible].092	3.216	.433	.31E-02	37.46	13.66	22.[illegible]	0.02	SIC
ALSB	-0.388	-0.277	0.[illegible]45	0.173	-0.432	10.432	-0.471	0.11E-06	8.94	4.43	4.15	-1.97	ALSB
ALSB	-0.388	-0.275	[illegible].045	-0.096	0.424	10.402	[illegible].471	0.21E-06	8.94	4.43	4.15	2.[illegible]2	ALSB
GAP	-0.496	-0.355	0.[illegible]67	[illegible].247	-0.614	7.[illegible]5	-0.579	0.22E-04	14.[illegible]3	6.27	7.[illegible]7	-2.94	GAP
GAP	-0.496	-0.353	0.[illegible]67	-0.144	[illegible].562	7.[illegible]5	.579	[illegible].18E-04	14.03	6.27	7.[illegible]7	-3.13	GAP
GAAS	-0.443	-0.314	0.[illegible]67	[illegible].221	-[illegible].545	8.273	-0.505	.78E-05	11.86	5.31	5.93	-4.48	GAAS
GAAS	-0.442	-0.[illegible]15	0.[illegible]67	-[illegible].089	0.446	8.273	0.505	[illegible].11E-04	11.87	5.31	5.92	-4.78	GAAS
GASB	-0.373	-0.269	0.[illegible]42	0.145	-0.362	11.173	-0.338	0.18E-06	8.84	4.04	4.33	-3.78	GASB
GASB	-0.373	-0.[illegible]68	0.[illegible]42	-[illegible].045	0.287	11.173	0.338	0.45E-07	8.85	4.04	4.33	-3.82	GASB
INP	-0.411	-0.323	0.[illegible]51	[illegible].207	-0.642	8.946	-0.656	0.41E-03	10.51	5.67	4.54	-2.66	INP
INP	-0.411	-0.322	0.[illegible]51	-[illegible].128	0.582	8.946	0.656	0.41E-03	10.51	5.68	4.53	2.33	INP
INAS	-0.385	-0.293	0.[illegible]34	0.153	0.532	10.362	-0.557	0.78E-03	8.66	4.44	3.88	-1.33	INAS
INAS	-0.385	-0.293	0.[illegible]34	-0.118	0.506	10.362	0.557	0.78E-03	8.66	4.44	3.88	-1.31	INAS
INSB	-0.311	-0.241	0.[illegible]33	[illegible].113	-0.379	13.473	-0.392	.22E-03	6.86	3.63	2.99	-2.09	INSB
INSB	-0.311	-0.241	0.[illegible]33	-0.059	0.338	13.473	0.392	0.22E-02	6.86	3.63	2.99	-2.16	INSB
ZNS	-0.345	-0.282	0.[illegible]63	0.11	-0.730	5.510	-0.864	0.14E-02	11.01	6.33	4.50	4.54	ZNS
ZNS	-0.345	-0.288	0.[illegible]62	-0.[illegible]05	[illegible].877	5.510	[illegible].864	[illegible].15E-02	11.01	6.32	4.50	4.40	ZNS
ZNSE	-0.305	-0.242	0.[illegible]52	0.181	-0.730	6.743	-0.792	0.14E-02	9.[illegible]4	4.92	[illegible].95	1.46	ZNSE
ZNSE	-0.305	-0.244	0.[illegible]52	-[illegible].246	0.779	6.743	[illegible].792	[illegible].14E-02	9.[illegible]4	4.91	3.95	1.50	ZNSE
ZNTE	-0.[illegible]266	-[illegible].[illegible]214	0.[illegible]47	[illegible].145	0.598	9.138	-[illegible].652	0.22E-03	7.26	4.02	3.10	0.76	ZNTE
ZNTE	-[illegible].[illegible]255	-[illegible].[illegible]206	0.[illegible]47	-0.183	[illegible].626	9.138	[illegible].652	0.22E-03	7.26	4.02	3.10	0.84	ZNTE
CDTE	-0.[illegible]229	-0.[illegible]198	0.[illegible]33	[illegible].097	-[illegible].625	10.955	-[illegible].736	0.10E-02	5.59	3.56	1.96	1.03	CDTE
CDTE	-[illegible].229	-[illegible].199	[illegible].033	-0.147	[illegible].662	10.955	[illegible].736	[illegible].10E-02	5.59	3.57	1.96	[illegible].99	CDTE
CUI	-0.143	-[illegible].124	[illegible].27	0.01	-0.498	7.884	-0.654	0.19E-02	4.78	2.96	1.77	3.77	CUI
CUI	-0.[illegible]43	-[illegible].126	[illegible].37	-[illegible].23	[illegible].663	7.884	[illegible].654	[illegible].22E-02	4.79	2.93	1.78	4.78	CUI
CUBR	-0.[illegible]15[illegible]	-[illegible].141	0.[illegible]32	-0.[illegible]1[illegible]	[illegible].386	5.817	[illegible].694	0.28E-02	4.92	3.37	1.35	8.33	CUBR
CUBR	-0.[illegible]15[illegible]	-0.143	0.032	-0.291	0.738	5.817	[illegible].694	0.30E-02	4.93	3.33	1.35	8.05	CUBR
CUCL(A)	-0.101	-0.136	0.042	-0.260	-0.300	4.467	-0.662	0.52E-02	5.01	3.43	1.32	10.42	CUCL(A)
CUCL(A)	-0.101	-0.133	[illegible].041	-0.2[illegible]1	[illegible].545	4.467	[illegible].662	0.48E-02	4.93	3.34	1.35	10.28	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.107	-0.117	0.042	-0.42	-0.127	4.467	-0.589	0.80E-02	5.12	3.38	1.31	10.27	CUCL(B)
CUCL(B)	-0.107	-0.109	0.041	-0.31[illegible]	0.674	4.467	0.589	0.69E-02	5.00	3.29	1.35	10.15	CUCL(B)
CUCL(C)	-0.114	-0.122	0.041	-0.51[illegible]	0.740	4.467	[illegible].477	0.13E-01	5.18	3.14	1.33	10.14	CUCL(C)



[illegible] choix de la charge ionique dans
[illegible] ABμν du modèle ALD macroscopique

C	1	0.0	0.447	0.0	3.826	0.515E+04	0.383E+04	0.489E+04	→	C
SI	1	0.0	0.071	0.0	3.572	0.171E+04	0.743E+03	0.937E+03	→	SI
GE	1	0.0	0.058	0.0	4.448	0.704E+03	0.301E+03	0.618E+03	→	GE
SN	1	0.0	0.026	0.0	7.221	0.378E+03	0.155E+03	0.191E+03	→	SN
SIC	1	0.389	0.276	-0.923	2.625		0.102E+04		→	SIC
SIC	2	0.389	0.392	0.232	3.806		0.125E+03			SIC
SIC	3	-0.389	0.276	0.923	2.625		0.120E+03			SIC
SIC	4	-0.389	0.392	0.232	3.806		0.125E+03			SIC
GAP	1	0.240	0.285	0.436	1.666	0.265E+03	0.171E+03	0.228E+03	→	GAP
GAP	2	0.240	0.049	-0.797	5.451	0.217E+03	0.379E+03	0.423E+03		GAP
GAP	3	0.24	0.279	0.915	3.0	0.483E+03	0.213E+03	0.429E+03		GAP
GAP	4	.24	0.555	- .293	5.	0.544E+03	0.279E+03	0.[illegible]E+03	→	GAP
GAAS	1	0.221	-0.019	-0.718	6.641	0.157E+03	0.233E+03	0.335E+03		GAAS
GAAS	2	0.221	0.112	0.173	1.637	0.165E+03	0.243E+03	0.373E+03		GAAS
GAAS	3	0.221	0.127	-0.416	3.0	0.374E+03	0.191E+04	0.298E+03		GAAS
GAAS	4	-0.089	-0.033	0.792	6.564	0.288E+03	0.330E+03	0.628E+03		GAAS
GAAS	5	-0.089	0.134	-0.332	1.716	0.305E+03	0.347E+03	0.668E+03		GAAS
GAAS	6	-0.089	0.121	0.328	5.366	0.437E+03	0.159E+03	0.358E+03	→	GAAS
INSB	1	0.113	-0.034	-0.546	11.36.	0.133E+03	0.112E+03	0.167E+03		INSB
INSB	2	0.113	0.096	.153	2.108	0.134E+03	0.118E+03	0.182E+03		INSB
INSB	3	0.113	-0.010	0.347	2.133	0.134E+03	0.145E+03	0.211E+03		INSB
INSB	4	0.113	0.047	..085	12.979	0.231E+03	0.109E+03	.196E+03		INSB
INSB	5	0.113	0.171	-0.314	0.0	0.253E+03	0.159E+03	0.22 E+03	→	INSB
INSB	6	-0.059	0.043	-0.235	2.141	0.175E+03	0.127E+03	0.221E+03		INSB
INSB	7	-0.059	-0.024	-0.369	2.147	0.176E+03	0.144E+03	0.236[illegible]E+03		INSB
INSB	8	-0.059	0.178	0.424	0.787	0.247E+03	0.11[illegible]	.214E+03	→	INSB
ZNS	1	0.115	0.246	.422	1.550	0.113E+03	0.954E+02	0.369E+03		ZNS
ZNS	2	0.115	0.018	0.576	5.519	0.191E+03	0.123E+03	0.245E+03	→	ZNS
ZNS	3	0.115	.033	-0.191	0.0	0.282E+03	0.142E+03	0.306E+03	→	ZNS
ZNSE	1	0.181	-0.029	-1.192	4.721	0.131E+03	0.19 E+03	0.124E+03	→	ZNSE
ZNSE	2	0.181	0.090	0.290	1.991	0.183E+03	0.19.E+03	.157E+03	→	ZNSE
ZNSE	3	0.181	0.078	-0.049	0.0	0.234E+03	0.137E+03	.196E+03		ZNSE
ZNSE	4	0.181	0.079	0.37	7.388	0.229E+03	0.147E+03	.192E+03		ZNSE
CUI	1	0.010	0.037	0.118	1.618	0.535E+02	0.221E+02	0.215E+03	→	CUI
CUI	2	0.010	0.038	-0.061	3.410	0.581E+02	0.176E+02	0.203E+03		CUI
CUI	3	0.010	0.038	-0.1 1	0.0	0.592E+02	0.168E+02	0.203E+03		CUI
CUI	4	0.010	0.032	-0.424	7.738	0.619E+02	0.178E+02	0.208E+03		CUI
CUI	5	0.01.	-0.029	-0.833	5.599	0.448E+02	0.224E+02	0.186E+03		CUI
CUI	6	-0.010	-0.019	0.890	5.802	0.258E+02	0.169E+02	0.132E+03		CUI
CUI	7	-0.010	0.038	-0.037	1.875	0.296E+02	0.257E+02	0.185E+03		CUI
CUI	8	-0.010	0.040	0.222	0.076	0.415E+02	0.151E+02	.173E+03	→	CUI
CUCL(A)	1	-0.260	0.106	0.694	4.467	0.175E+03	0.554E+03	0.907E+03	→	CUCL(A)
CUCL(A)	2	-0.260	0.138	0.380	0.0	0.347E+03	0.621E+03	0.134E+04		CUCL(A)
CUCL(A)	3	-0.260	0.312	0.224	0.0	0.264E+03	0.833E+03	0.938E+03		CUCL(A)
CUCL(A)	4	-0.260	-0.308	-0.587	4.467	0.436E+03	0.883E+03	0.123E+04		CUCL(A)
CUCL(A)	5	-0.200	0.121	-0.232	0.0	0.168E+03	0.529E+03	0.109E+04	→	CUCL(A)
CUCL(A)	6	-0.200	0.004	0.737	4.467	0.282E+03	0.683E+03	0.107E+04		CUCL(A)
CUCL(A)	7	-0.200	0.095	-1.106	4.467	0.108E+04	0.2C2E+04	0.235E+04		CUCL(A)
CUCL(B)	1	-0.420	0.100	-0.555	4.467	0.106E+03	0.387E+03	0.617E+03	→	CUCL(B)
CUCL(B)	2	-0.420	0.012	0.210	0.003	0.159E+03	0.617E+03	.703E+03		CUCL(B)
CUCL(B)	3	-0.420	0.137	0.395	0.000	0.333E+03	0.529E+03	.118E+04		CUCL(B)
CUCL(B)	4	-0.310	0.114	-0.169	0.001	0.110E+03	0.376E+03	0.852E+03	→	CUCL(B)
CUCL(B)	5	-0.310	-0.000	0.635	4.467	0.170E+03	0.5[illegible]E+03	0.872E+03		CUCL(B)
CUCL(C)	1	-0.5..	0.105	-0.059	0.300	0.76GE+02	0.227E+03	0.597E+03	→	CUCL(C)
CUCL(C)	2	-0.510	0.002	0.520	4.458	0.112E+03	0.373E+03	0.724E+03		CUCL(C)

← Tab. 2.2.2 : Version ABuv du modèle ALD microscopique

Tab. 2.2.3 : Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle ALD macroscopique

composé	B	C_1+C_2	D_1+D_2	F_1+F_2	q	Y	q^*	x^2	c_{11}^{TH}	c_{12}^{TH}	c_{44}^{TH}	e_{14}^{TH}	
C	-1 433	+0.567	-0.236	-0.331	0.0	[illegible]	[illegible]	.27[illegible]-11	177.60	12.61	57.68	.0	C
SI	-0.435	-0.[illegible]82	-0.059	-[illegible].023	0.0	0.[illegible]	[illegible].0	[illegible].31[illegible]-12	16.56	6.39	7.96	.	SI
GE	-0.351	-0.062	-0.053	-[illegible].209	0.0	[illegible].0	0.0	[illegible].765[illegible]-7	13.15	4.94	6.84	[illegible].0	GE
SN	-0.233	-0.[illegible]25	-0.029	[illegible].024	0.0	[illegible].0	[illegible].0	.135[illegible]-9	6.[illegible]	2.93	3.62	.0	SN
SIC	-0.565 0.565	-0.110 -0.110	-0.181 -0.181	[illegible].071 [illegible].071	0.552 -0.552	-1 114 1.114	-[illegible].93 [illegible].93	[illegible].11[illegible]-10 .11E-10	35.23 35.23	14.[illegible]4 14.[illegible]4	23.69 23.29	. 1 . . 1	SIC
ALSB	-0.277 0.277	-0.[illegible]45 -0.[illegible]45	-0.045 -0.045	[illegible].[illegible] [illegible].[illegible]	0 175 -0 096	-[illegible] 483 [illegible] 424	-0.47 0.47	[illegible].12[illegible]-6 .40E-11	8.94 8.94	[illegible].43 4.43	4.15 4.[illegible]5	-2.07 -2.[illegible]5	ALSB
GAP	-0.362 -0.[illegible]362	-0.[illegible]68 -0.[illegible]68	-0.066 -0.066	-[illegible].003 -[illegible].[illegible]2	0 240 -0 136	-[illegible] 614 .536	-[illegible].58 1.58	.21[illegible]-13 .0	14.12 14.12	5.25 6.25	7.[illegible]5 7.[illegible]5	3 32 -3.16	GAP
GAAS	-0.311 0.311	-0.[illegible]56 -0.[illegible]56	-0.058 -0.058	[illegible].[illegible]1 [illegible].[illegible]2	0 228 -0 094	-[illegible].551 [illegible].45	-0.51 0.51	[illegible].4[illegible]-7 [illegible].52[illegible]-8	11.41 11.41	5.32 [illegible]52	5.94 5.94	-4.70 -4 77	GAAS
GASB	-0.269 -0.269	-0.[illegible]42 -0.[illegible]42	-0.042 -0.042	-[illegible].[illegible] -[illegible].[illegible]	0 145 -0.045	-[illegible].362 .297	-0.34 0.34	.17[illegible]-8 .18[illegible]-9	8.44 8.[illegible]5	[illegible].[illegible]4 4.[illegible]4	4.33 4.33	3.78 -3.8[illegible]	GASB
INP	-0.[illegible]306 -0.[illegible]304	-0.[illegible]47 -0.[illegible]47	-0.[illegible]055 -0.056	[illegible].[illegible]08 [illegible].[illegible]8	0 225 -0 150	-[illegible] 661 [illegible].[illegible]5	[illegible].66 0.66	.73[illegible]-11 .53[illegible]-11	10.22 10.22	5.[illegible]76 5.76	4.[illegible]0 4.[illegible]0	-2.[illegible]3 -2 43	INP
INAS	-0.271 -0.[illegible]270	-0.[illegible]029 -0.[illegible]29	-0.[illegible]040 -0.040	[illegible].[illegible]10 [illegible].[illegible]10	0 197 [illegible].151	-[illegible].558 [illegible].531	-[illegible].56 [illegible].56	.19[illegible]-8 .17E-12	9.[illegible]3 8.[illegible]3	[illegible].[illegible]53 4.53	3.96 3.96	-1.37 -1.3[illegible]	INAS
INSB	-0.[illegible]230 -0.[illegible]230	-[illegible].[illegible]31 -0.[illegible]31	-0.[illegible]036 -0.036	[illegible].[illegible]05 [illegible].[illegible]05	0 125 -0 072	-[illegible] 389 [illegible].349	-[illegible].35 [illegible].35	.49[illegible]-7 .30[illegible]-12	6.72 6.72	[illegible].[illegible]68 [illegible].[illegible]7	[illegible].[illegible]2 3.32	[illegible].[illegible]67 -2 13	INSB
ZNS	-0.257 0.257	-0.[illegible]255 -0.[illegible]55	-0.[illegible]068 -0.068	[illegible].[illegible]13 [illegible].[illegible]14	0 198 -0 395	-[illegible] 796 .937	-[illegible].86 0.86	[illegible].[illegible] [illegible].34E-12	10.46 1[illegible].46	5.53 [illegible].53	4.61 4.61	4.47 4.42	ZNS
ZNSE	-0.219 0.222	-0.[illegible]45 -0.[illegible]045	-0.057 -0.057	[illegible].[illegible]12 [illegible].[illegible]12	[illegible].269 -0 322	-[illegible].789 .836	-[illegible].79 0.79	[illegible].29E-11 .41E-10	8.59 8.59	[illegible].[illegible]6 4.[illegible]6	4.[illegible]6 4.[illegible]6	1.47 1.47	ZNSE
ZNTE	-0.[illegible]196 0.197	-0.[illegible]045 -0.[illegible]045	-0.049 -0.049	[illegible].[illegible]04 [illegible].[illegible]04	0 170 -0.211	-[illegible].617 647	-[illegible].65 0.65	.0 [illegible].44[illegible]-7	7.11 7.11	[illegible].[illegible]77 4.77	3.13 3.13	1.87 1.89	ZNTE
CDTE	-0.184 0.185	-[illegible].[illegible]29 -0.[illegible]29	-0.036 -0.036	[illegible].[illegible]07 [illegible].[illegible]07	0 148 -0 199	-[illegible].553 [illegible].701	-[illegible].74 0.74	0.11E-13 0.75E-11	5.35 5.35	3.68 3.68	1.99 1.99	1.[illegible]5 1.04	CDTE
CUI	-0.110 -0.114	-0.[illegible]32 -0.[illegible]32	-0.040 -0.040	[illegible].[illegible]07 [illegible].[illegible]07	0 093 -0 282	-0.560 [illegible].[illegible]2	-0.69 0.69	[illegible].16[illegible]-11 [illegible].49E-09	4.51 4.51	[illegible].[illegible]7 3.77	1.82 1.82	3.86 3.89	CUI
CUBR	-0.125 0.132	-0.[illegible]028 -0.[illegible]27	-0.036 -0.036	[illegible].[illegible]08 [illegible].[illegible]09	-0 071 -0.372	-0.467 [illegible].[illegible]80	-0.69 0.69	.13E-08 [illegible].0	4.58 4.58	[illegible].54 3.54	1.39 1.39	8.06 8.19	CUBR
CUCL(A)	-0.085 -0.[illegible]090	-0.[illegible]036 -0.[illegible]036	-0.[illegible]045 -0.046	[illegible].[illegible]01 [illegible].[illegible]01	-0.075 -0.305	-[illegible].439 0.724	-0.66 0.66	[illegible].18E-08 .22E-09	4.54 4.54	3.64 3.64	1.38 1.38	10.27 10.21	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.085 0.095	-0.[illegible]035 -0.[illegible]034	-0.046 -0.046	[illegible].[illegible]11 [illegible].[illegible]12	-0 132 -0.434	-[illegible].343 0.767	-0.59 0.59	[illegible].82[illegible]-7 0.44E-08	4.54 4.54	3.64 3.64	1.38 1.38	10.19 10.19	CUCL(B)
CUCL(C)													AUCL(C)

Tab. 2.2.4 : Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle ALD microscopique

composé	racine N°	C_1	D_1	F_1	q	γ_1	α_1	q^*	S(Δ)/n(Δ)	S(Λ)/n(Λ)	S(Σ)/n(Σ)	suite	
C	1	-0.284	-0.118	-0.165	0.0	0.000	0.826	0.0	0.20E+05	0.14E+05	0.30E+05	→	C
SI	1	-0.041	-0.0[illegible]	-0.012	0.0	0.00[illegible]	3.572	0.0	0.18E+04	0.10E+04	0.12E+04	→	SI
GE	1	-0.031	-0.0[illegible]7	-0.005	0.0	-0.002	4.488	0.0	0.69E+03	0.32E+03	0.62E+03	→	GE
SN	1	-0.012	-0.014	0.002	0.0	0.000	7.221	0.0	0.40E+03	0.15E+03	0.21E+03	→	SN
SIC	1	-0.108	-0.178	0.049	0.552	-1.[illegible]49	2.579	-0.933		0.15E+02		→	SIC
GAP	4	-0.077	-0.124	0.008	0.240	-0.530	0.016	-0.579	0.78E+02	0.17E+03	0.15E+03	→	GAP
GAP	1	-0.138	-0.0[illegible]	-0.054	0.240	[illegible].3[illegible]9	1.368	-0.579	0.15E+03	0.72E+02	0.80E+02	→	GAP
GAAS	6	-0.043	[illegible].047	-0.00[illegible]	-0.094	0.403	0.130	0.505	0.26E+02	0.28E+02	0.18E+03	→	GAAS
INSB	5	-0.035	0.0[illegible]3	-0.058	0.125	-0.354	0.090	-0.392	0.30E+02	0.45E+02	0.95E+02	→	INSB
INSB	8	-0.036	0.023	-0.059	-0.072	0.333	0.093	0.392	0.34E+02	0.46E+02	0.99E+02	→	INSB
ZNS	3	-0.0[illegible]8	-0.07[illegible]	0.062	0.198	-0.221	[illegible]	-0.864	0.68E+02	0.84E+02	0.16E+03	→	ZNS
ZNS	2	-0.0[illegible]9	-0.051	0.041	0.199	-0.560	5.480	-0.864	0.27E+02	0.57E+02	0.11E+03	→	ZNS
ZNSE	2	-0.[illegible]25	0.014	-0.039	0.260	0.295	1.950	-0.792	0.37E+02	0.11E+03	0.83E+02	→	ZNSE
ZNSE	1	0.003	-0.017	0.040	0.260	-1.115	4.831	-0.792	0.40E+02	0.14E+03	0.74E+02		ZNSE
CUI	1	-0.016	-0.001	-0.016	0.093	0.151	2.140	-0.654	0.16E+02	0.15E+02	0.19E+03	→	CUI
CUI	8	-0.017	-0.008	-0.005	-0.262	0.249	0.113	0.654	0.26E+02	0.11E+02	0.16E+03	→	CUI
CUCL(A)	1	-0.040	-0.043	-0.006	-0.075	-0.813	4.467	-0.660	0.23E+03	0.60E+03	0.13E+04		CUCL(A)
CUCL(A)	5	-0.054	-0.064	0.010	-0.305	-0.230	0.001	0.660	0.17E+03	0.54E+03	0.11E+04	→	CUCL(A)
CUCL(B)	1	-0.049	-0.045	-0.004	-0.132	-0.729	4.467	-0.589	0.17E+03	0.45E+03	0.11E+04		CUCL(B)
CUCL(B)	4	-0.050	-0.064	0.014	-0.434	-0.169	0.0	0.599	0.11E+03	0.38E+03	0.90E+03	→	CUCL(B)
CUCL(C)	1	-0.044	-0.067	0.023	-0.706	-0.060	[illegible]	0.477	0.74E+02	0.23E+03	0.68E+03	→	CUCL(C)

Tab. 2.2.5 : Forces non-centrales, modèle ALD macroscopique

composé	B_0	$(C_1+C_2)_0$	$(D_1+D_2)_0$	$(F_1+F_2)_0$	$\frac{\partial(C_1+C_2)}{\partial B}\Big\|_0$	$\frac{\partial(D_1+D_2)}{\partial B}\Big\|_0$	$\frac{\partial(F_1+F_2)}{\partial B}\Big\|_0$	q
C	-0.500	-0.567	-0.416	0.243	0.0	-0.341	0.319	0.0
SI	-0.332	-0.082	-0.075	0.048	0.0	-0.201	0.599	0.0
GE	-0.333	-0.062	-0.056	0.004	0.0	-0.163	0.674	0.0
SN	-0.276	-0.025	-0.023	-0.027	0.000	-0.105	0.789	0.0
SIC	-0.569	-0.110	-0.181	0.070	0.0	-0.170	0.660	0.552
	-0.569	-0.110	-0.181	0.070	0.0	-0.170	0.660	-0.552
ALSB	-0.277	-0.045	-0.045	-0.000	0.0	-0.109	0.782	0.175
	-0.275	-0.045	-0.045	-0.000	0.0	-0.125	0.750	-0.056
GAP	-0.362	-0.068	-0.066	-0.003	0.0	-0.107	0.785	0.240
	-0.355	-0.068	-0.066	-0.003	0.0	-0.134	0.733	-0.136
GAAS	-0.315	-0.056	-0.058	0.001	0.0	-0.118	0.764	0.228
	-0.311	-0.056	-0.058	0.001	0.0	-0.152	0.657	-0.054
GASB	-0.265	-0.042	-0.042	-0.000	0.0	-0.127	0.746	0.145
	-0.269	-0.042	-0.042	-0.000	0.0	-0.143	0.713	-0.045
INP	-0.306	-0.047	-0.056	0.008	0.0	-0.101	0.757	0.225
	-0.304	-0.047	-0.056	0.008	0.0	-0.124	0.753	-0.150
INAS	-0.271	-0.029	-0.040	0.010	0.0	-0.131	0.739	0.167
	-0.270	-0.029	-0.040	0.010	0.0	-0.141	0.717	-0.151
INSB	-0.230	-0.031	-0.036	0.004	0.0	-0.119	0.761	0.125
	-0.230	-0.031	-0.036	0.004	0.0	-0.132	0.737	-0.072
ZNS	-0.257	-0.055	-0.068	0.013	0.0	-0.112	0.776	0.158
ZNSE	-0.241	-0.045	-0.056	-0.006	0.0	-0.056	0.850	0.260
ZNTE	-0.196	-0.045	0.049	0.004	0.0	-0.099	0.805	0.170
CDTE	-0.184	-0.029	-0.037	0.007	0.0	-0.082	0.835	0.148
CUI	-0.110	-0.032	-0.040	0.007	0.0	-0.121	0.758	0.053
	-0.114	-0.032	-0.040	0.007	0.0	-0.004	0.553	-0.282
CUBR	-0.125	-0.028	-0.036	0.008	0.0	-0.171	0.659	-0.071
	-0.132	-0.027	-0.036	0.008	0.0	0.115	1.230	-0.372
CUCL(A)	-0.085	-0.036	-0.046	0.009	0.0	-0.241	0.518	-0.075
	-0.090	-0.036	-0.046	0.010	0.0	0.216	1.430	-0.305
CUCL(B)	-0.085	-0.035	-0.046	0.011	0.0	-0.262	0.476	-0.132
	-0.055	-0.034	-0.046	0.012	0.0	0.226	1.450	-0.434
CUCL(C)	-0.106	-0.031	-0.050	0.019	0.0	0.264	1.530	-0.706

Tab. 2.2.6 : Forces non-centrales, modèle ALD microscopique

composé	racine N°	A	B	C_1	D_1	E_1	F_1	C_2	D_2	E_2	F_2	q	γ_1	γ_2	α_1	α_2	q^*	S(Δ)/n(Δ)	S(Λ)/n(Λ)	S(Σ)/n(Σ)	choix
C	1	-1.569	-0.371	-0.284	-0.230	-0.153	0.142	-0.284	-0.230	-0.153	0.142	0.0	-0.000	0.000	0.826	0.826	0.0	0.29E+04	0.40E+04	0.38E+04	*
SI	1	-0.555	-0.391	-0.041	-0.032	0.005	0.006	0.041	-0.032	0.005	0.006	0.0	-0.000	0.000	3.572	3.572	0.0	0.15E+04	0.83E+03	0.95E+03	*
GE	1	-0.494	-0.346	-0.031	-0.027	0.014	-0.003	-0.031	-0.027	0.014	-0.003	0.0	-0.003	0.003	4.488	4.488	0.0	0.68E+03	0.32E+03	0.61E+03	*
SN	1	-0.350	-0.249	-0.012	-0.013	0.021	-0.003	-0.012	-0.013	0.021	-0.003	0.0	0.001	-0.001	7.221	7.221	0.0	0.38E+03	0.15E+03	0.15E+03	*
GAP	1	0.496	-0.359	-0.132	-0.105	0.017	-0.071	0.064	0.038	0.013	-0.070	0.240	0.261	-0.876	1.125	5.925	-0.579	0.14E+03	0.55E+02	0.13E+02	
GAP	4	-0.496	-0.378	-0.040	-0.079	-0.008	0.119	-0.028	0.015	0.055	-0.134	0.240	-0.586	-0.028	0.205	6.845	-0.579	0.33E+02	0.86E+02	0.34E+02	*
GAAS	6	-0.443	-0.305	-0.031	0.026	0.057	-0.111	-0.025	-0.085	0.005	0.116	-0.094	0.395	0.055	0.141	8.132	0.505	0.64E+01	0.65E+01	0.10E+03	*
INSB	5	0.311	-0.234	-0.023	0.004	-0.060	-0.082	-0.008	-0.039	0.030	0.084	0.125	-0.331	-0.057	0.221	13.252	-0.392	0.43E+01	0.22E+02	0.15E+02	
INSB	8	-0.311	-0.229	-0.023	0.004	0.057	-0.084	-0.008	-0.040	0.003	0.089	-0.072	0.322	0.026	0.079	13.394	0.392	0.44E+01	0.22E+02	0.43E+02	*
ZNS	3	-0.345	-0.247	-0.018	-0.049	0.031	0.089	-0.037	-0.021	-0.029	-0.068	0.198	-0.222	-0.574	0.000	5.510	-0.864	0.19E+02	0.47E+02	0.71E+02	*
ZNS	2	0.345	-0.259	-0.014	-0.040	0.011	0.050	-0.041	-0.028	-0.017	-0.038	0.198	-0.559	-0.237	5.481	0.028	-0.864	0.17E+02	0.49E+02	0.88E+02	
ZNSE	2	-0.305	-0.241	-0.025	0.006	-0.020	-0.048	-0.021	-0.061	0.024	0.043	0.260	0.225	-1.015	1.880	4.963	-0.792	0.31E+02	0.10E+03	0.35E+02	*
CUI	1	-0.143	-0.106	-0.014	-0.008	0.0	-0.019	-0.018	-0.032	0.0	0.030	0.093	0.153	-0.714	2.133	5.751	-0.654	0.13E+02	0.10E+02	0.20E+03	
CUI	8	-0.143	-0.118	-0.015	-0.012	0.0	-0.015	-0.018	-0.028	0.0	0.018	-0.282	0.233	0.469	0.445	7.439	0.654	0.24E+02	0.71E+01	0.15E+03	*
CUCL(A)	5	-0.101	-0.085	-0.052	-0.067	0.0	0.010	0.017	0.022	0.0	0.006	-0.305	-0.246	0.970	0.000	4.467	0.660	0.17E+03	0.52E+03	0.11E+04	*
CUCL(B)	4	-0.107	-0.088	-0.050	-0.065	0.0	0.020	0.016	0.021	0.0	0.002	-0.434	-0.191	0.958	0.000	4.467	0.589	0.11E+03	0.37E+03	0.94E+03	*
CUCL(C)	1	-0.114	-0.102	-0.045	-0.064	0.0	0.030	0.014	0.015	0.0	-0.005	-0.706	-0.075	0.962	0.0	4.467	0.477	0.70E+02	0.23E+03	0.70E+03	*

Tab. 2.2.7 : Version ABuv du modèle RIM

composé	A	B	u	v	(u+v)/2	q	x^2	c_{11}^{TH}	c_{12}^{TH}	c_{44}^{TH}	e_{14}^{TH}
C	-1.569	-0.569	0.667	0.667	0.667	0.0	0.85E-02	94.39	12.60	63.39	0.0
SI	-0.958	-0.380	0.071	0.071	0.071	0.0	0.12E-02	15.72	6.49	8.19	0.0
GE	-0.496	-0.329	0.059	0.058	0.058	0.0	0.22E-03	12.97	4.57	6.93	0.0
SN	-0.350	-0.263	0.026	0.026	0.026	0.0	0.11E-03	7.09	2.52	3.50	0.0
SIC	-0.914	-0.756	0.292	0.067	0.169	1.066	0.13E-02	36.46	13.85	22.39	15.12
ALSB	-0.366	-0.291			0.067	0.599	0.14E-03	8.79	4.46	4.19	5.66
GAP	-0.452	-0.366	0.064	0.080	0.072	0.710	0.61E-03	13.71	6.92	7.17	7.94
GAAS	-0.407	-0.329	0.092	0.030	0.061	0.658	0.19E-03	11.60	5.28	6.00	5.90
GASB	-0.357	-0.272			0.066	0.688	0.89E-04	8.79	4.06	4.36	4.67
INP	-0.363	-0.338			0.056	0.819	0.17E-04	10.15	5.79	4.61	9.01
INAS	-0.369	-0.302			0.030	0.756	0.28E-04	8.30	4.51	3.96	7.51
INSB	-0.291	-0.244	0.081	-0.010	0.035	0.586	0.23E-05	6.72	3.66	3.01	5.14
ZNS	-0.296	-0.317	0.017	0.116	0.066	0.909	0.55E-05	10.43	6.54	4.52	12.62
ZNSE	-0.256	-0.265	0.097	0.015	0.056	0.859	0.14E-06	8.66	5.05	4.05	10.79
ZNTE	-0.223	-0.216			0.090	0.769	0.81E-04	7.02	4.10	3.15	7.69
CDTE	-0.195	-0.212			0.034	0.842	0.92E-07	5.35	3.68	1.99	8.60
CUI	-0.117	-0.139	0.061	0.036	0.038	0.697	0.43E-06	4.55	3.05	1.81	9.45
CUBR	-0.122	-0.163			0.032	0.709	0.64E-06	4.94	3.86	1.39	10.91
CUCL(A)	-0.077	-0.127	-0.018	0.101	0.041	0.652	0.11E-03	4.60	3.60	1.39	13.69
CUCL(B)	-0.087	-0.127	-0.016	0.095	0.040	0.582	0.24E-03	4.63	3.59	1.37	11.10
CUCL(C)	-0.102	-0.127	-0.012	0.086	0.037	0.471	0.61E-03	4.69	3.56	1.37	9.29

Tab. 2.2.8 : Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle RIM macroscopique

composé	A	B	C_1+C_2	D_1+D_2	F_1+F_2	q	x^2	c_{11}^{TH}	c_{12}^{TH}	c_{44}^{TH}	e_{14}^{TH}	
C	-1.569	-1.633	-0.567	-0.236	-0.331	0.0	0.14E-11	107.60	12.50	57.69	0.0	C
SI	-0.958	-0.435	-0.082	-0.059	-0.023	0.0	0.56E-11	14.56	6.39	7.96	0.0	SI
GE	-0.494	-0.352	-0.062	-0.053	-0.009	0.0	0.0	13.15	4.94	6.84	0.0	GE
SN	-0.350	-0.233	-0.025	-0.029	0.006	0.0	0.11E-10	6.90	2.99	3.62	0.0	SN
SIC	-0.914	-0.571	-0.159	-0.221	0.065	1.066	0.33E-03	35.01	13.88	22.78	9.87	SIC
ALSB	-0.366	-0.292	-0.050	-0.045	-0.005	0.593	0.0	9.94	4.43	4.16	5.91	ALSB
GAP	-0.452	-0.393	-0.079	-0.066	-0.012	0.710	0.18E-12	14.12	6.25	7.05	8.72	GAP
GAAS	-0.407	-0.339	-0.064	-0.057	-0.007	0.658	0.91E-12	11.81	5.32	5.96	7.30	GAAS
GASB	-0.357	-0.281	-0.046	-0.042	-0.004	0.688	0.19E-13	8.95	4.06	4.33	6.68	GASB
INP	-0.363	-0.339	-0.057	-0.055	-0.002	0.819	0.46E-13	10.22	5.76	4.60	9.06	INP
INAS	-0.369	-0.297	-0.038	-0.040	0.002	0.756	0.0	8.33	4.57	3.96	7.37	INAS
INSB	-0.291	-0.243	-0.038	-0.036	0.000	0.584	0.11E-13	6.72	3.67	3.02	9.12	INSB
ZNS	-0.286	-0.319	-0.067	-0.066	-0.001	0.909	0.11E-11	10.46	6.53	4.61	12.93	ZNS
ZNSE	-0.256	-0.262	-0.055	-0.057	0.001	0.859	0.12E-12	8.90	5.06	4.06	9.92	ZNSE
ZNTE	-0.223	-0.222	-0.051	-0.049	-0.003	0.769	0.0	7.11	4.17	3.19	7.94	ZNTE
CDTE	-0.195	-0.212	-0.036	-0.036	-0.000	0.842	0.64E-11	5.35	3.69	1.99	8.60	CDTE
CUI	-0.117	-0.137	-0.038	-0.039	0.001	0.697	0.0	4.51	3.07	1.82	8.25	CUI
CUBR	-0.172	-0.165	-0.033	-0.032	-0.001	0.709	0.15E-10	4.98	3.56	1.30	11.07	CUBR
CUCL(A)	-0.077	-0.125	-0.041	-0.042	0.001	0.652	0.14E-10	4.54	3.64	1.39	13.29	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.087	-0.124	-0.039	-0.043	0.002	0.582	0.77E-11	4.54	3.66	1.38	10.87	CUCL(B)
CUCL(C)	-0.102	-0.121	-0.035	-0.039	0.003	0.471	0.13E-10	4.54	3.64	1.38	7.79	CUCL(C)

Tab. 2.2.9 : Forces centrales entre deuxièmes voisins, modèle RIM microscopique

composé	A	B	C_1	D_1	F_1	C_2	D_2	F_2	q	S(A)/n(A)	S(A)/n(A)	S(I)/n(I)	
C	-1.569	-1.619	-0.134	-0.119	-0.159	-0.294	-0.118	-0.169	0.0	0.205E+05	0.14E+05	[illegible]	C
SI	-0.955	-0.418	-0.034	-0.030	-0.012	-0.041	-0.030	-0.012	0.0	0.19E+04	0.10E+04	0.12E+04	SI
GE	-0.494	-0.351	-0.031	-0.027	-0.005	-0.031	-0.027	-0.009	0.0	[illegible]	0.32E+03	0.32E+03	GE
SN	-0.350	-0.233	-0.012	-0.014	0.002	-0.012	-0.014	0.002	0.0	[illegible]	[illegible]	0.21E+03	SN
SIC	-0.914	-0.571	-0.139	-0.294	0.115	-0.014	0.073	-0.045	1.066		0.18E+03		SIC
GAP	-0.452	-0.392	-0.063	0.067	-0.127	-0.018	-0.132	0.119	0.710	0.73E+03	0.21E+03	0.10E+04	GAP
GAAS	-0.407	-0.314	-0.057	0.032	-0.099	-0.007	-0.099	0.082	0.658	0.29E+03	0.82E+02	0.40E+03	GAAS
INSB	-0.291	-0.243	-0.033	0.024	-0.066	0.002	-0.044	0.066	0.584	0.72E+02	0.52E+02	0.11E+03	INSB
ZNS	-0.286	-0.319	-0.015	-0.055	0.040	-0.052	-0.011	-0.041	0.909	0.14E+03	0.10E+03	0.34E+03	ZNS
ZNSE	-0.256	-0.262	-0.043	0.011	-0.054	-0.012	-0.068	0.059	0.859	0.10E+03	0.19E+03	0.31E+03	ZNSE
CUI	-0.117	-0.137	-0.023	-0.075	-0.014	-0.018	-0.033	0.015	0.697	0.56E+03	0.23E+02	0.33E+03	CUI
CUCL(A)	-0.077	-0.125	0.001	-0.011	0.012	-0.042	-0.031	-0.011	0.652	0.11E+03	0.14E+04	0.13E+04	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.087	-0.124	0.032	-0.013	0.014	-0.040	-0.026	-0.012	0.582	0.10E+03	0.99E+03	0.57E+03	CUCL(B)
CUCL(C)	-0.102	-0.121	0.007	-0.015	0.017	-0.037	-0.023	-0.014	0.471	0.19E+07	0.42E+03	0.89E+03	CUCL(C)

Tab. 2.2.10 : Forces non-centrales, modèle RIM macroscopique

composé	A	B_o	$(C_1+C_2)_o$	$(D_1+D_2)_o$	$(F_1+F_2)_o$	$\left.\frac{\partial(C_1+C_2)}{\partial B}\right\|_o$	$\left.\frac{\partial(D_1+D_2)}{\partial B}\right\|_o$	$\left.\frac{\partial(F_1+F_2)}{\partial B}\right\|_o$	q	c_{11}^{m}	c_{12}^{m}	c_{44}^{m}	e_{14}^{m}	
C	-1.569	-0.500	-0.567	-0.416	0.243	0.0	-0.341	0.319	0.0	107.60	12.50	57.69	0.0	C
SI	-0.555	-0.332	-0.082	-0.075	0.048	0.0	-0.201	0.599	0.0	16.56	6.39	7.97	0.0	SI
GE	-0.494	-0.233	-0.062	-0.056	0.006	0.0	-0.163	0.674	0.0	13.15	4.94	6.85	0.0	GE
SN	-0.350	-0.276	-0.025	-0.023	-0.027	0.000	-0.105	0.789	0.0	6.00	2.93	3.63	0.0	SN
SIC	-0.914	-0.571	-0.147	-0.228	0.046	0.0	-0.333	0.334	1.046	35.23	14.04	23.31	8.97	SIC
ALSB	-0.346	-0.292	-0.050	-0.045	-0.005	0.0	-0.113	0.774	0.599	8.94	4.43	4.17	5.91	ALSB
GAP	-0.452	-0.463	-0.078	-0.063	-0.072	0.0	-0.037	0.925	0.710	14.12	6.25	7.07	10.63	GAP
GAAS	-0.407	-0.202	-0.064	-0.088	0.070	0.0	-0.310	0.381	0.658	11.81	5.32	5.94	7.77	GAAS
GASB	-0.357	-0.281	-0.046	-0.042	-0.004	0.0	-0.130	0.760	0.488	8.85	4.04	4.33	4.63	GASB
INP	-0.363	-0.330	-0.057	-0.056	-0.002	0.0	-0.104	0.791	0.819	10.22	5.76	4.51	9.54	INP
INAS	-0.345	-0.297	-0.039	-0.060	0.002	0.0	-0.130	0.739	0.754	8.33	4.53	3.97	7.37	INAS
INSB	-0.291	-0.183	-0.035	-0.046	0.033	0.001	-0.222	0.556	0.584	6.72	3.66	3.02	3.72	INSB
ZNS	-0.286	-0.260	-0.067	-0.075	0.041	0.0	-0.206	0.597	0.909	10.46	6.53	4.63	8.76	ZNS
ZNSE	-0.256	-0.262	-0.055	-0.057	0.001	0.0	-0.113	0.772	0.859	8.59	5.06	4.08	9.92	ZNSE
ZNTE	-0.223	-0.222	-0.051	-0.049	-0.003	0.0	-0.095	0.829	0.765	7.11	4.07	3.14	7.96	ZNTE
CDTE	-0.195	-0.212	-0.036	-0.037	-0.030	0.0	-0.053	0.894	0.842	5.35	3.69	2.00	8.60	CDTE
CUI	-0.117	-0.105	-0.038	-0.043	0.024	0.0	-0.215	0.572	0.697	4.51	3.07	1.83	5.23	CUI
CUBR	-0.122	-0.165	-0.033	-0.032	-0.011	0.0	0.030	1.060	0.705	4.59	3.54	1.40	11.07	CUBR
CUCL(A)	-0.077	-0.125	-0.041	-0.042	0.001	0.0	0.120	1.240	0.652	4.54	3.64	1.30	13.29	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.087	-0.165	-0.038	-0.040	-0.057	-0.002	0.364	1.730	0.582	4.54	3.64	1.40	16.53	CUCL(B)
CUCL(C)	-0.102	-0.147	-0.035	-0.041	-0.036	0.0	0.149	1.300	0.471	4.54	3.64	1.30	10.05	CUCL(C)

Tab. 2.2.11 : Forces non-centrales, modèle RIM microscopique

composé	A	B	C_1	D_1	E_1	F_1	C_2	D_2	E_2	F_2	q	S(A)/n(A)	S(A)/n(A)	S(I)/n(I)	
C	-1.569	-0.371	-0.284	-0.230	-0.152	0.142	-0.284	-0.230	-0.152	0.142	0.0	0.20E+05	0.16E+05	0.30E+05	C
SI	-0.555	-0.301	-0.041	-0.032	-0.005	0.006	-0.041	-0.032	-0.005	0.006	0.0	0.18E+04	0.10E+04	0.12E+04	SI
GE	-0.494	-0.345	-0.031	-0.027	0.014	-0.003	-0.031	-0.027	0.014	-0.003	0.0	0.68E+03	0.32E+03	0.62E+03	GE
SN	-0.350	-0.240	-0.012	-0.013	0.021	-0.003	-0.012	-0.013	0.021	-0.003	0.0	0.40E+03	0.15E+03	0.21E+03	SN
GAP	-0.452	-0.453	-0.067	0.030	-0.179	-0.203	-0.035	-0.091	0.105	0.140	0.710	0.23E+03	0.31E+03	0.10E+04	GAP
GAAS	-0.407	-0.166	-0.019	0.025	0.001	-0.117	-0.046	-0.123	0.083	0.231	0.658	0.20E+03	0.82E+02	0.40E+03	GAAS
INSB	-0.291	-0.170	-0.007	-0.006	0.071	-0.074	-0.008	-0.041	0.031	0.117	0.584	0.73E+02	0.62E+02	0.11E+03	INSB
ZNS	-0.286	-0.163	-0.024	-0.051	0.055	0.036	-0.043	-0.025	-0.012	-0.060	0.909	0.14E+03	0.10E+03	0.24E+03	ZNS
ZNSE	-0.256	-0.252	-0.029	-0.022	-0.065	-0.079	-0.026	-0.036	0.055	0.059	0.959	0.10E+03	0.19E+03	0.31E+03	ZNSE
CUI	-0.117	-0.097	-0.016	-0.012	-0.014	-0.021	-0.022	-0.033	0.050	0.050	0.697	0.56E+02	0.23E+02	0.33E+03	CUI
CUCL(A)	-0.077	-0.137	-0.005	-0.138	0.046	0.019	-0.036	0.095	0.013	-0.033	0.652	0.27E+03	0.14E+04	0.10E+04	CUCL(A)
CUCL(B)	-0.087	-0.135	[illegible]	-0.014	0.017	0.020	-0.029	-0.030	0.017	-0.039	0.582	0.10E+03	0.89E+03	0.97E+03	CUCL(B)
CUCL(C)	-0.102	-0.141	-0.003	-0.013	0.020	0.029	-0.027	-0.027	0.015	-0.044	0.471	0.79E+02	0.43E+03	0.99E+03	CUCL(C)

Tab 3.1.1 .

composé	A	p	μ	c	v	k_θ	k'_θ	q
C	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.397	0.479	0.479	0.0
Si	1.343	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.064	0.025	0.025	0.0
Ge	1.154	[illegible]	[illegible]	0.021	0.061	-0.010	-0.010	0.0
Sn	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.033	[illegible]	-0.025	0.0
GaP	1.26	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.052	-0.144	[illegible]	0.290
GaAs	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.046	-0.111	[illegible]
InSb	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.032	0.049	-0.119	-0.172
ZnS	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.061	[illegible]	0.010	[illegible]
ZnSe	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-0.027	0.013	[illegible]
CuI	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-0.010	[illegible]
CuCl(A)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-0.005	[illegible]
CuCl(B)	[illegible]	[illegible]	0.114	[illegible]	-0.038	[illegible]	0.012	[illegible]
CuCl(F)	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-0.005	0.008	[illegible]

Fig. 3.1.3a :

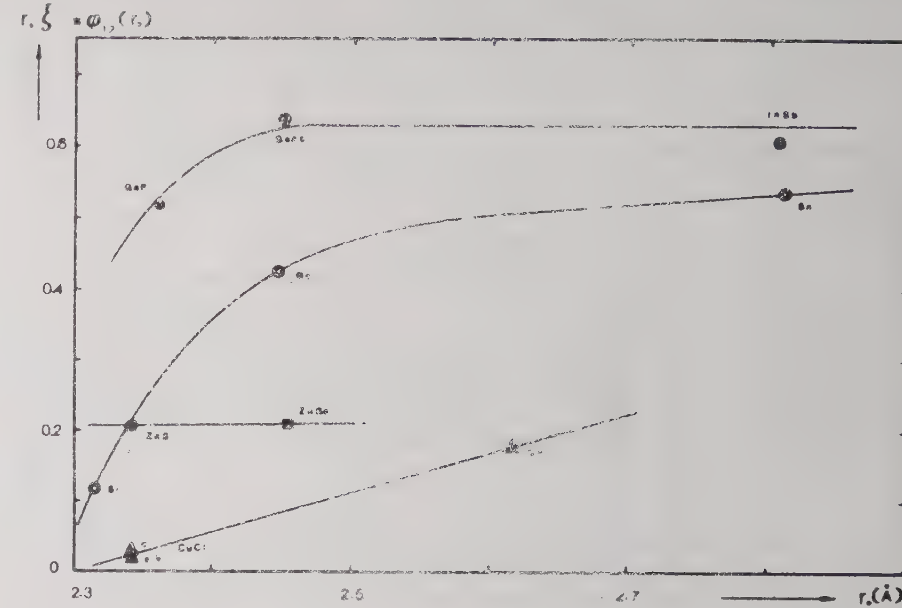
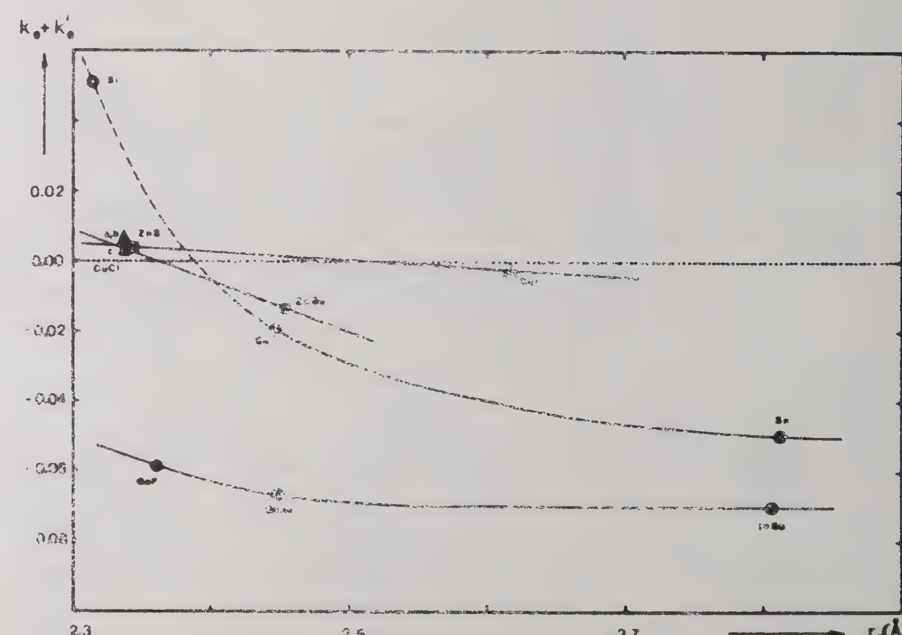


Fig. 3.1.3b



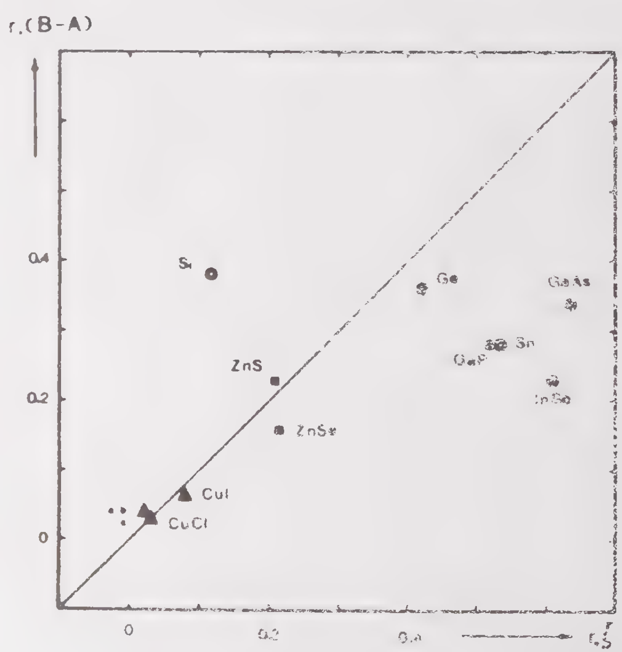


Fig 3.1.4

composé	Pauling 1932	Pauling 1939	Coulson	Phillips
C	0.0	0.0	0.0	0.0
SI	0.0	0.0	0.0	0.0
GE	0.0	0.0	0.0	0.0
SN	0.0	0.0	0.0	0.0
SIC	0.11	0.11	0.06	0.177
ALSB	0.04	0.26	0.36	0.426
GAP	0.06	0.27	0.37	0.374
GAAS	0.04	0.26	0.37	0.31[illegible]
GASB	0.02	0.26	0.36	0.261
INP	0.04	0.26	0.37	0.421
INAS	0.02	0.26	0.37	0.357
INSB	0.01	0.25	0.37	0.321
ZNS	0.18	0.59	0.61	0.623
ZNSE	0.15	0.57	0.64	0.630
ZNTE	0.06	0.53	0.66	0.546
CDTE	0.04	[illegible]	0.61	0.675
CUI	0.09	[illegible]	[illegible]	0.692
[illegible]	0.1[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.735
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Tableau [illegible] : Différentes échelles d'ionicité selon les réf. ([illegible], 11, 16, 20)

Tab. A1.1: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION ZNS ROOT 3

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NCN-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.345136	-0.345136	-0.345136	10E5 DYNES CM-1
B		-0.282142	-0.257370	-0.247491	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.016627	-0.007758	-0.017617	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.016627	-0.069633	-0.048620	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.031433	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.061875	0.088759	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.045882	-0.047272	-0.037413	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.045882	0.001333	-0.020956	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	-0.028543	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.048605	-0.068173	10E5 DYNES CM-1
Q		0.110000	0.198000	0.198000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.101206	-0.221365	-0.222005	PROTON CHARGES
GAMA2		-0.629139	-0.574975	-0.574335	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.000208	0.000018	10E-24 CM3
ALFA2		5.509620	5.509412	5.509602	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.282E+03	0.647E+02	0.187E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.142E+03	0.838E+02	0.471E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.306E+03	0.158E+03	0.709E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		-0.863793	-0.863787	-0.863787	PROTON CHARGES
GAMA		-0.730345	-0.796340	-0.796340	PROTON CHARGES
ALFA		5.509620	5.509619	5.509619	10E-24 CM3
C11	10.4600	11.005978	10.460156	10.460156	10E11 DYNES CM-1
C12	6.5300	6.327981	6.530176	6.529799	10E11 DYNES CM-1
C44	4.6130	4.504784	4.613064	4.618612	10E11 DYNES CM-1
E14	4.4100	4.539444	4.474518	5.899643	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.2800	2.279997	2.279996	2.279996	---
EPS8		5.198387	5.198380	5.198380	---
EPS0		8.534581	8.534487	8.534487	---

Tab.A1.2: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION ZNSE ROOT 2

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.304779	-0.304779	-0.304779	10E5 DYNES CM-1
B		-0.242228	-0.219280	-0.240532	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.044892	-0.024954	-0.024633	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.044892	0.014193	0.006263	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.020157	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.039147	-0.048087	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.006863	-0.020376	-0.020697	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.006863	-0.071433	-0.061423	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.023752	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.051057	0.042885	10E5 DYNES CM-1
Q		0.191000	0.260000	0.260000	PROTON CHARGES
GAMA1		0.290230	0.284633	0.225420	PROTON CHARGES
GAMA2		-1.020251	-1.073902	-1.014689	PROTON CHARGES
ALFA1		1.901500	1.949970	1.880300	10E 24 CM3
ALFA2		4.841440	4.792970	4.862640	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		[illegible]	0.368E+02	0.311E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.190E+03	0.108E+03	0.102E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.157E+03	0.832E+02	0.352E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		-0.792362	-0.792359	-0.792359	PROTON CHARGES
GAMA		[illegible]	[illegible]	-0.789249	PROTON CHARGES
ALFA		6.742940	6.742940	6.742940	10E 24 CM3
C11	8.5900	9.037505	8.591757	8.591757	10E11 DYNES CM-1
C12	5.0600	4.919072	5.060964	5.060261	10E11 DYNES CM-1
C44	4.0600	3.951716	4.060851	4.033982	10E11 DYNES CM-1
E14	1.4700	1.461472	1.472763	-1.586090	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.4290	2.430408	2.430408	2.430408	---
EPS8		5.906887	5.906887	5.906887	---
EPS0		9.107972	9.107935	9.107935	---

Tab.A1.3: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION GAAS ROOT 6

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.442675	-0.442675	-0.442675	10E5 DYNES CM-1
B		-0.314965	-0.311080	-0.305411	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.060654	-0.043260	-0.031153	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.060654	0.047114	0.026444	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.056826	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.090374	-0.110689	10E5 DYNES CM-1
C2		0.003642	-0.012970	-0.025057	10E5 DYNES CM-1
D2		0.003642	-0.105004	-0.085366	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.005312	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.092034	0.115950	10E5 DYNES CM-1
Q		-0.089000	-0.094000	-0.094000	PROTON CHARGES
GAMA1		0.327852	0.402634	0.395070	PROTON CHARGES
GAMA2		0.118005	0.046976	0.054540	PROTON CHARGES
ALFA1		0.063920	0.139331	0.140976	10E-24 CM3
ALFA2		8.209139	8.133728	8.132083	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.437E+03	0.258E+02	0.637E+01	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.199E+03	0.278E+02	0.646E+01	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.358E+03	0.179E+03	0.100E+03	CM 2 PER POINT
QSZ		0.509475	0.505480	0.505480	PROTON CHARGES
GAMA		0.445857	0.449610	0.449610	PROTON CHARGES
ALFA		8.273059	8.273059	8.273059	10E-24 CM3
C11	11.8100	11.866357	11.811232	11.809814	10E11 DYNES CM-1
C12	5.3200	5.310463	5.319345	5.319837	10E11 DYNES CM-1
C44	5.9400	[illegible]	5.939834	5.950061	10E11 DYNES CM-1
E14	-4.8000	[illegible]	-4.774078	-5.256327	10E4 E.S.U. CM-2
N	3.3000	[illegible]	3.299996	[illegible]	
EPS8		10.889977	10.885977	10.839977	---
EPS0		12.911234	12.841276	12.841274	---

Tab.A1.4: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION GAP RCCT 4

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.495773	-0.495773	-0.495773	10E5 DYNES CM-1
B		-0.356115	-0.361950	-0.378255	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.027549	-0.026835	-0.040223	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.027549	-0.124499	-0.078787	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.007915	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.097664	0.118778	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.039419	-0.041425	-0.028037	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.039419	0.058769	0.014601	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.055482	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.100194	-0.134497	10E5 DYNES CM-1
Q		0.240000	0.240000	0.240000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.293090	-0.589308	-0.586204	PROTON CHARGES
GAMA2		-0.331275	-0.025052	-0.028156	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.015731	0.204967	10E-24 CM3
ALFA2		7.049850	7.034119	6.844883	10E 24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.544E+03	0.779E+02	0.331E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.279E+03	0.174E+03	0.858E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.900E+02	0.149E+03	0.340E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		-0.579153	-0.579147	-0.579147	PROTON CHARGES
GAMA		-0.614365	-0.614360	-0.614360	PROTON CHARGES
ALFA		7.049850	7.049850	7.049850	10E-24 CM3
C11	14.1200	14.025447	14.120264	14.120264	10E11 DYNES CM-1
C12	6.2530	6.269300	6.252308	6.253290	10E11 DYNES CM-1
C44	7.0470	7.073686	7.047428	7.050406	10E11 DYNES CM-1
E14	-3.0000	-2.844940	-3.323853	-4.661926	10E4 E.S.U. CM-2
N	3.0170	3.014995	3.014995	3.014995	---
EPS8		9.090193	9.090193	9.090193	---
EPS0		11.035850	11.035795	11.035795	---

Tab.A1.5: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION INSB ROOT 5

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.311419	-0.311419	-0.311419	10E5 DYNES CM-1
B		-0.240578	-0.230440	-0.234054	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.050555	-0.035327	-0.022660	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.050555	0.022575	0.004185	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.060093	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.057902	-0.082468	10E5 DYNES CM-1
C2		0.017349	0.004397	-0.008240	10E5 DYNES CM-1
D2		0.017349	-0.058085	-0.039395	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.030090	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.062482	0.084017	10E5 DYNES CM-1
Q		0.113000	0.125000	0.125000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.303540	-0.354179	-0.331174	PROTON CHARGES
GAMA2		-0.075395	-0.033751	-0.056756	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.080172	0.221071	10E 24 CM3
ALFA2		13.473000	13.392827	13.251928	10E-24 CM3
		DERIVED QUANTITIES			
S(Δ)/N(Δ)		0.254E+03	0.298E+02	0.431E+01	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.109E+03	0.450E+02	0.220E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.220E+03	0.948E+02	0.155E+02	CM-2 PER POINT
QST		-0.392247	-0.392240	-0.392240	PROTON CHARGES
GAMA		-0.378936	-0.337930	-0.387930	PROTON CHARGES
ALFA		13.473000	13.472999	13.472999	10E-24 CM3
C11	6.717C	6.859163	6.719994	6.717143	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6650	3.627394	3.664563	3.664980	10E11 DYNES CM-1
C44	3.018C	2.985803	3.017613	3.024557	10E11 DYNES CM-1
E14	-2.13C0	-2.093430	-2.067993	-2.410477	10E+ E.S.U. CM-2
N	3.96C0	3.959986	3.959956	3.959956	---
EPS8		15.641254	15.691252	15.691252	---
EPS0		17.777157	17.722321	17.722321	---

Tab.A1.6: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION CUI ROOT 8

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B- MU- NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.142594	-0.142594	-0.142594	10E5 DYNES CM-1
B		-0.126236	-0.113710	-0.117950	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.019802	-0.016867	-0.014752	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.019802	-0.008143	-0.012228	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.008724	-0.014761	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.016827	-0.015413	-0.017528	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.016827	-0.031627	-0.027607	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.016214	0.017871	10E5 DYNES CM-1
Q		-0.230000	-0.282000	-0.282000	PROTON CHARGES
GAMA1		0.221944	0.248924	0.233246	PROTON CHARGES
GAMA2		0.441192	0.453213	0.468891	PROTON CHARGES
ALFA1		0.076100	0.113465	0.445260	10E-24 CM3
ALFA2		7.807950	7.770585	7.438790	10E 24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.415E+02	0.260E+02	0.235E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.150E+02	0.107E+02	0.710E+01	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.173E+03	0.161E+03	0.147E+03	CM-2 PER POINT
QSZ		0.654181	0.654183	0.654183	PROTON CHARGES
GAMA		0.663136	0.702137	0.702137	PROTON CHARGES
ALFA		7.884049	7.884049	7.884049	10E-24 CM3
C11	4.5100	4.793558	4.510180	4.510177	10E11 DYNES CM-1
C12	3.0700	2.933858	3.070259	3.069936	10E11 DYNES CM-1
C44	1.8200	1.775119	1.819958	1.822477	10E11 DYNES CM-1
E14	3.9000	4.784805	3.892639	4.840759	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.3400	2.339998	2.339998	2.339998	---
EPS8		5.475593	5.475593	5.475593	---
EPS0		9.116478	9.116500	9.116500	---

Tab.A1.7: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION CUCL(A) ROOT 5

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.101384	-0.101384	-0.101384	10E5 DYNES CM-1
B		-0.103032	-0.090450	-0.085493	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.060553	-0.054309	-0.052187	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.060553	-0.064202	-0.066756	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.009893	0.010478	10E5 DYNES CM 1
C2		0.019452	0.018639	0.016517	10E5 DYNES CM-1
D2		0.019452	0.018492	0.022007	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.000157	0.006451	10E5 DYNES CM-1
Q		-0.200000	-0.305000	-0.305000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.232250	-0.230389	-0.246337	PROTON CHARGES
GAMA2		0.977395	0.954279	0.970227	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.000678	0.000150	10E 24 CM3
ALFA2		4.467310	4.466631	4.467160	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.168E+03	0.169E+03	0.167E+03	CM 2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.528E+03	0.542E+03	0.521E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.109E+04	0.112E+04	0.114E+04	CM 2 PER POINT
QSZ		0.660193	0.660187	0.660187	PROTON CHARGES
GAMA		0.645145	0.723890	0.723890	PROTON CHARGES
ALFA		4.467310	4.467309	4.467309	10E-24 CM3
C11	4.5400	4.527544	4.539804	4.539804	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6400	3.342783	3.640199	3.639471	10E11 DYNES CM-1
C44	1.3800	1.350321	1.379730	1.378740	10E11 DYNES CM-1
E14	10.2000	10.273427	10.205154	8.183209	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.924000	1.923999	1.923999	--
EPSR		3.701774	3.701773	3.701773	
EPSO		3.355553	3.333352	3.333352	---

Tab.A1.8: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION CUCL(β) RCCT 4

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.106970	-0.106970	-0.106970	10E5 DYNES CM-1
B		-0.109133	-0.095480	-0.088458	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.057068	-0.050225	-0.049657	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.057068	-0.063736	-0.065430	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.013511	0.019984	10E5 DYNES CM-1
C2		0.016537	0.016295	0.015727	10E5 DYNES CM-1
D2		0.016537	0.017466	0.020667	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.001171	0.002369	10E5 DYNES CM-1
Q		-0.310000	-0.434000	-0.434000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.169301	-0.169301	-0.190975	PROTON CHARGES
GAMA2		0.838545	0.936551	0.958225	PROTON CHARGES
ALFA1		0.000000	0.0	0.000000	10E-24 CM3
ALFA2		4.466709	4.467310	4.467309	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.110E+03	0.115E+03	0.112E+03	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.373E+03	0.383E+03	0.368E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.852E+03	0.900E+03	0.938E+03	CM 2 PER POINT
QSZ		0.588988	0.589000	0.589000	PROTON CHARGES
GAMA		0.674245	0.767250	0.767250	PROTON CHARGES
ALFA		4.467301	4.467310	4.467309	10E-24 CM3
C11	4.5400	5.003715	4.539868	4.539868	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6400	3.248378	3.640199	3.639333	10E11 DYNES CM-1
C44	1.3800	1.345095	1.379980	1.373194	10E11 DYNES CM-1
E14	10.2000	10.145059	10.192795	8.253830	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.923999	1.924000	1.923999	---
EPS3		3.701775	3.701774	3.701773	---
EPS0		7.153294	7.153059	7.153057	---

Tab.A1.9: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION CUCL(C) RCCT 1

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.114451	-0.114451	-0.114451	10E5 DYNES CM-1
B		-0.121676	-0.105990	-0.101674	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.052701	-0.043991	-0.045139	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.052701	-0.066553	-0.063768	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.022562	0.030019	10E5 DYNES CM-1
C2		0.012200	0.013051	0.014199	10E5 DYNES CM-1
D2		0.012200	0.016543	0.014817	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.003492	-0.004516	10E5 DYNES CM-1
Q		-0.510000	-0.706000	-0.706000	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.058997	-0.059686	-0.074913	PROTON CHARGES
GAMA2		0.799475	0.947166	0.962393	PROTON CHARGES
ALFA1		0.000070	0.000033	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		4.467239	4.467277	4.467310	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.760E+02	0.740E+02	0.702E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.227E+03	0.232E+03	0.226E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.597E+03	0.679E+03	0.700E+03	CM-2 PER POINT
QSZ		0.477304	0.477306	0.477307	PROTON CHARGES
GAMA		0.740478	0.887480	0.887480	PROTON CHARGES
ALFA		4.467309	4.467309	4.467310	10E-24 CM3
C11	4.5400	5.183712	4.539903	4.539903	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6400	3.139355	3.640468	3.640410	10E11 DYNES CM-1
C44	1.3800	1.333040	1.379691	1.381722	10E11 DYNES CM-1
E14	10.2000	10.140715	10.208423	10.176938	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.923999	1.923999	1.924000	---
EPS8		3.701773	3.701773	3.701774	---
EPS0		5.418652	5.418678	5.418689	---

Tab.A1.10: DEFORMABLE BOND APPROXIMATION SIC RCCT 1

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-1.082210	-1.082210	0.0	10E5 DYNES CM-1
B		-0.720994	-0.569280	0.0	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.134900	-0.108168	0.0	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.134900	-0.177561	0.0	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.069393	0.0	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.005000	-0.002112	0.0	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.005000	-0.003399	0.0	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.001287	0.0	10E5 DYNES CM-1
Q		0.389000	0.552000	0.0	PROTON CHARGES
GAMA1		-0.922510	-1.049320	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		-0.068930	-0.064430	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		2.625100	2.578950	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.590690	0.636840	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.0	0.0	0.0	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.102E+03	0.146E+02	0.0	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.0	0.0	0.0	CM-2 PER POINT
QSZ		-0.933000	-0.933001	0.0	PROTON CHARGES
GAMA		-0.991500	-1.113750	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		3.215790	3.215790	0.0	10E-24 CM3
C11	35.2300	37.856720	35.229752	0.0	10E11 DYNES CM-1
C12	14.0400	13.676045	14.040698	0.0	10E11 DYNES CM-1
C44	23.2900	21.967574	23.289825	0.0	10E11 DYNES CM-1
E14	0.0	-0.015228	0.009583	0.0	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.5300	2.589998	2.589998	0.0	---
EPS8		6.708092	6.708092	0.0	---
EPS0		10.002422	10.002437	0.0	---

Tab.A1.11: RIGID ION MODEL ZNS

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.286286	-0.286286	-0.286286	10E5 DYNES CM-1
B		-0.317378	-0.319210	-0.249211	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.008447	-0.015350	-0.023965	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.008447	-0.055037	-0.050635	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.054632	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.039687	0.096490	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.057994	-0.051550	-0.042935	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.057994	-0.010993	-0.026251	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	-0.012192	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.040557	-0.049094	10E5 DYNES CM-1
Q		0.909054	0.909054	0.909054	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Λ)/N(Λ)		0.307E+03	0.136E+03	0.204E+02	CM-2 PER POINT
S(N)/N(Λ)		0.155E+03	0.104E+03	0.658E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.389E+03	0.237E+03	0.420E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.909054	0.909054	0.909054	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	10.4600	10.425888	10.459831	10.459828	10E11 DYNES CM-1
C12	6.5300	6.542162	6.530371	6.529613	10E11 DYNES CM-1
C44	4.6130	4.620200	4.612712	4.617754	10E11 DYNES CM-1
E14	4.4100	12.416550	12.532465	8.103494	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.2800	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		1.641774	1.641774	1.641774	---

Tab.A1.12: RIGID ION MODEL ZNSE

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.256217	-0.256217	-0.256217	10E5 DYNES CM-1
B		-0.264596	-0.261720	-0.251692	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.048467	-0.042955	-0.028934	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.048467	0.010846	-0.022420	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.044743	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.053802	-0.079432	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.007530	-0.012415	-0.026436	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.007530	-0.067516	-0.035573	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.055398	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.055102	0.088073	10E5 DYNES CM-1
Q		0.859022	0.859022	0.859022	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.351E+03	0.101E+03	0.362E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.211E+03	0.191E+03	0.139E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.547E+03	0.313E+03	0.271E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.859022	0.359022	0.859022	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	8.5900	8.636072	8.591805	8.591805	10E11 DYNES CM-1
C12	5.0600	5.046422	5.060425	5.059014	10E11 DYNES CM-1
C44	4.0600	4.059653	4.061718	4.067842	10E11 DYNES CM-1
E14	1.4700	10.092887	9.922693	9.329256	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.4290	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPSB		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPSO		1.541361	1.541361	1.541361	---

Tab.A1.13: RIGID ION MODEL GAAS

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.407124	-0.407124	-0.407124	10E5 DYNES CM-1
B		-0.323375	-0.339020	-0.166402	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.045991	-0.056815	-0.017674	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.045991	0.031861	0.024813	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.091225	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.088676	-0.117208	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.014824	-0.006945	-0.046086	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.014824	-0.089101	-0.123314	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.083360	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.082156	0.200791	10E5 DYNES CM-1
Q		0.658140	0.658140	0.658140	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(A)		0.558E+03	0.286E+03	0.133E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(A)		0.184E+03	0.817E+02	0.240E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.510E+03	0.398E+03	0.595E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.658140	0.658140	0.658140	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	11.8100	11.601592	11.809990	11.809993	10E11 DYNES CM-1
C12	5.3200	5.354918	5.320612	5.320833	10E11 DYNES CM-1
C44	5.9400	6.002108	5.939721	5.886704	10E11 DYNES CM-1
E14	-4.0000	6.897536	7.300574	2.853707	10E4 E.S.U. CM-2
N	3.3000	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		1.181016	1.181016	1.181016	---

Tab.A1.14: RIGID ION MODEL GAP

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.451870	-0.451870	-0.451870	10E5 DYNES CM-1
B		-0.364046	-0.392790	-0.452663	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.032216	-0.059946	-0.042474	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.032216	0.066824	0.030336	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.178782	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.126770	-0.202675	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.039882	-0.017714	-0.035186	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.039882	-0.132454	-0.091151	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.105456	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.114740	0.140388	10E5 DYNES CM-1
Q		0.710108	0.710108	0.710108	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.633E+03	0.233E+03	0.162E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.350E+03	0.313E+03	0.215E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.120E+04	0.100E+04	0.681E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.710108	0.710108	0.710108	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	14.1200	13.711895	14.120144	14.120144	10E11 DYNES CM-1
C12	6.2530	6.318455	6.253018	6.252570	10E11 DYNES CM-1
C44	7.0470	7.167174	7.047117	7.065686	10E11 DYNES CM-1
E14	-3.0000	7.942454	8.724846	10.354563	10E4 F.S.U. CM-2
N	3.0170	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		1.214038	1.214038	1.214038	---

Tab.A1.15: RIGID ION MODEL INSB

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.291303	-0.291303	-0.291303	10E5 DYNES CM-1
B		-0.244066	-0.243000	-0.178644	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.040485	-0.037554	-0.027233	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.040485	0.028308	-0.005891	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.071107	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.065863	-0.074353	10E5 DYNES CM-1
C2		0.005004	0.002314	-0.007994	10E5 DYNES CM-1
D2		0.005004	-0.064028	-0.041101	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.030533	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.066343	0.116614	10E5 DYNES CM-1
Q		0.583800	0.583800	0.583800	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.280E+03	0.724E+02	0.680E+01	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.103E+03	0.617E+02	0.239E+02	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.240E+03	0.112E+03	0.218E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.583800	0.583800	0.583800	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	6.7170	6.731607	6.716747	6.715933	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6650	3.661265	3.665380	3.664853	10E11 DYNES CM-1
C44	3.0180	3.014687	3.017718	3.020724	10E11 DYNES CM-1
E14	-2.1300	5.144779	5.119268	3.579136	10E4 E.S.U. CM-2
N	3.9600	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPSB		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPSO		1.130167	1.130167	1.130167	---

Tab.A1.16: RIGID ION MODEL CUI

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.117145	-0.117145	-0.117145	10E5 DYNES CM-1
B		-0.139427	-0.137330	-0.096533	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.020321	-0.019605	-0.015643	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.020321	-0.005230	-0.012005	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	-0.014123	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	-0.014375	-0.020959	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.017884	-0.017985	-0.021947	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.017884	-0.033440	-0.032900	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.050000	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	0.015455	0.050386	10E5 DYNES CM-1
Q		0.696638	0.696638	0.696638	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.754E+02	0.560E+02	0.180E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.173E+02	0.229E+02	0.675E+01	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.375E+03	0.331E+03	0.342E+02	CM-2 PER POINT
QSZ		0.696638	0.696638	0.696638	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	4.51[illegible]0	4.550677	4.509995	4.509995	10E11 DYNES CM-1
C12	3.07[illegible]0	3.051939	3.069426	3.070042	10E11 DYNES CM-1
C44	1.82[illegible]0	1.813119	1.820252	1.810011	10E11 DYNES CM-1
E14	3.90[illegible]0	8.447073	8.246682	4.348084	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.34[illegible]0	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		1.664930	1.664930	1.664930	---

Tab.A1.17: RIGID ION MODEL CUCL(A)

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.076727	-0.076727	-0.076727	10E5 DYNES CM-1
B		-0.127027	-0.125320	-0.137302	10E5 DYNES CM-1
C1		0.008828	0.001282	-0.004958	10E5 DYNES CM-1
D1		0.008828	-0.010698	-0.138464	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.045766	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.011980	0.019192	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.050265	-0.041922	-0.035672	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.050265	-0.031162	0.094976	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.013396	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.010760	-0.033220	10E5 DYNES CM-1
Q		0.652161	0.652161	0.652161	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.518E+03	0.369E+03	0.205E+03	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.151E+04	0.142E+04	0.546E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.132E+04	0.102E+04	0.362E+03	CM-2 PER POINT
SZ		0.652161	0.652161	0.652161	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	4.5400	4.599168	4.540253	4.539513	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6400	3.597404	3.540204	3.640210	10E11 DYNES CM-1
C44	1.3800	1.375276	1.380018	1.341961	10E11 DYNES CM-1
E14	10.2000	13.646399	13.285570	15.818397	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		2.539228	2.539228	2.539228	---

Tab.A1.18: RIGID ION MODEL CUCL(B)

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.087345	-0.087345	-0.087345	10E5 DYNES CM-1
B		-0.127045	-0.124100	-0.154802	10E5 DYNES CM-1
C1		0.007765	0.001616	-0.010247	10E5 DYNES CM-1
D1		0.007765	-0.012684	-0.015595	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.017000	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.014300	0.020371	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.047268	-0.039916	-0.028081	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.047268	-0.027556	-0.029839	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.017000	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.012360	-0.059479	10E5 DYNES CM-1
Q		0.581827	0.581827	0.581827	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.331E+03	0.186E+03	0.101E+03	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.971E+03	0.892E+03	0.588E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.122E+04	0.972E+03	0.455E+03	CM-2 PER POINT
QSZ		0.581827	0.581827	0.581827	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	4.540	4.629323	4.540332	4.542435	10E11 DYNES CM-1
C12	3.640	3.578246	3.640125	3.640560	10E11 DYNES CM-1
C44	1.380	1.372346	1.380096	1.379321	10E11 DYNES CM-1
E14	10.200	11.096704	10.674386	15.080173	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPSC		1.978293	1.982291	1.982293	---

Tab.A1.19: RIGID ION MODEL CUCL(C)

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.101563	-0.101563	-0.101563	10E5 DYNES CM-1
B		-0.126587	-0.121120	-0.141316	10E5 DYNES CM-1
C1		0.005931	0.001957	-0.008345	10E5 DYNES CM-1
D1		0.005931	-0.015055	-0.013060	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.020000	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.017013	0.024731	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.043055	-0.037117	-0.026815	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.043055	-0.023465	-0.026738	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.015495	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.013653	-0.044140	10E5 DYNES CM-1
Q		0.471497	0.471497	0.471497	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.198E+03	0.753E+02	0.602E+02	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.483E+03	0.433E+03	0.308E+03	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.106E+04	0.890E+03	0.355E+03	CM-2 PER POINT
QSZ		0.471497	0.471497	0.471497	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	4.5400	4.685318	4.539936	4.539936	10E11 DYNES CM-1
C12	3.6400	3.542575	3.640557	3.639869	10E11 DYNES CM-1
C44	1.3800	1.367039	1.379744	1.384917	10E11 DYNES CM-1
E14	10.2000	8.275733	7.794087	9.573383	10E4 E.S.U. CM-2
N	1.9240	1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS8		1.000000	1.000000	1.000000	---
EPS0		1.463802	1.463802	1.463802	---

Tab.A1.20: RIGID ION MODEL SIC

MODEL PARAMETER	EXPERIMENT	A-B-MU-NU MODEL	CENTRAL FORCE MODEL	NON-CENTRAL FORCE MODEL	UNITS
A		-0.913709	-0.913709	0.0	10E5 DYNES CM-1
B		-0.755646	-0.570740	0.0	10E5 DYNES CM-1
C1		-0.140959	-0.139006	0.0	10E5 DYNES CM-1
D1		-0.140959	-0.253651	0.0	10E5 DYNES CM-1
E1		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F1		0.0	0.114645	0.0	10E5 DYNES CM-1
C2		-0.023736	-0.016364	0.0	10E5 DYNES CM-1
D2		-0.023736	0.032611	0.0	10E5 DYNES CM-1
E2		0.0	0.0	0.0	10E5 DYNES CM-1
F2		0.0	-0.048975	0.0	10E5 DYNES CM-1
Q		1.045650	1.045650	0.0	PROTON CHARGES
GAMA1		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
GAMA2		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA1		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
ALFA2		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
DERIVED QUANTITIES					
S(Δ)/N(Δ)		0.0	0.0	0.0	CM-2 PER POINT
S(Λ)/N(Λ)		0.271E+03	0.162E+03	0.0	CM-2 PER POINT
S(Σ)/N(Σ)		0.0	0.0	0.0	CM-2 PER POINT
QSZ		1.045650	1.045650	0.0	PROTON CHARGES
GAMA		0.0	0.0	0.0	PROTON CHARGES
ALFA		0.0	0.0	0.0	10E-24 CM3
C11	35.2300	36.864090	36.006195	0.0	10E11 DYNES CM-1
C12	14.0400	13.850651	13.978480	0.0	10E11 DYNES CM-1
C44	23.2900	22.387833	22.779068	0.0	10E11 DYNES CM-1
E14	0.0	15.124662	8.868551	0.0	10E4 E.S.U. CM-2
N	2.5900	1.000000	1.000000	0.0	---
EPS8		1.000000	1.000000	0.0	---
EPS0		1.491102	1.491102	0.0	---

A4.1 : Coefficients de Coulomb pour la structure blende

Suivant Δ, $\vec{k} = 2\pi/a(\eta,0,0)$ avec $\eta \in (0,1)$ et $B(\vec{k})$ prend la forme

$$B(\kappa,\kappa|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} 2a & 0 & 0 \\ 0 & -a & 0 \\ 0 & 0 & -a \end{pmatrix} \quad ; \quad B(1,2|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} 2b & 0 & 0 \\ 0 & -b & -ic \\ 0 & -ic & -b \end{pmatrix}$$

	η	a	b	c
Γ	0.0	-4.18880	-4.18880	0.0
	0.05	-4.17711	-4.17557	-0.78937
	0.10	-4.14230	-4.13602	-1.57542
	0.15	-4.08507	-4.07042	-2.35475
	0.20	-4.00658	-3.97926	-3.12389
	0.25	-3.90845	-3.86321	-3.87918
	0.30	-3.79275	-3.72311	-4.61679
	0.35	-3.66197	-3.55906	-5.33266
	0.40	-3.51901	-3.37492	-6.02252
	0.45	-3.36712	-3.16926	-6.68139
	0.50	-3.20987	-2.94438	-7.30611
	0.55	-3.05105	-2.70178	-7.89040
	0.60	-2.89462	-2.44305	-8.42992
	0.65	-2.74458	-2.16983	-8.91987
	0.70	-2.60498	-1.88383	-9.35560
	0.75	-2.47929	-1.58692	-9.73274
	0.80	-2.37127	-1.28058	-10.04730
	0.85	-2.28385	-0.96694	-10.29590
	0.90	-2.21953	-0.64773	-10.47540
	0.95	-2.18018	-0.32460	-10.58410
X	1.00	-2.16693	0.0	-10.62040

Suivant Σ, $\vec{k} = 2\pi/a(\eta,\eta,0)$ avec $\eta \in (0,1)$ et $B(\vec{k})$ prend la forme

$$B(\kappa,\kappa|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & a & 0 \\ 0 & 0 & -2a \end{pmatrix} \quad ; \quad B(1,2|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} c & d & ie \\ d & c & ie \\ ie & ie & -2c \end{pmatrix}$$

η	a	b	c	d	e
0.0	-2.09440	-6.28320	-2.09440	-6.28320	0.0
0.05	-2.08266	-6.26879	-2.08120	-6.30304	0.78772
0.10	-2.04701	-6.22456	-2.04195	-6.36253	1.56219
0.15	-1.98616	-6.14751	-1.97770	-6.46146	2.31022
0.20	-1.89313	-6.03372	-1.88912	-6.59936	3.01962
0.25	-1.78042	-5.87539	-1.78151	-6.77542	3.67426
0.30	-1.63036	-5.66358	-1.65469	-6.98827	4.26402
0.35	-1.44543	-5.40701	-1.51291	-7.23577	4.77475
0.40	-1.22376	-5.08650	-1.35979	-7.51484	5.19323
0.45	-0.96470	-4.70529	-1.19920	-7.82120	5.50630
0.50	-0.66920	-4.26494	-1.03515	-8.14923	5.70096
0.55	-0.34062	-3.77117	-0.87169	-8.49206	5.76480
0.60	0.01487	-3.23451	-0.71281	-8.84112	5.68467
0.65	0.38785	-2.67061	-0.56235	-9.18677	5.45767
0.70	0.76553	-2.10008	-0.42393	-9.51334	5.07251
0.75	1.13201	-1.54763	-0.30093	-9.82456	4.53103
0.80	1.46910	-1.04158	-0.19594	-10.09420	3.83990
0.85	1.75762	-0.60981	-0.11172	-10.31670	3.01386
0.90	1.97936	-0.27574	-0.05014	-10.48290	2.07635
0.95	2.11916	-0.07101	-0.01261	-10.58570	1.05902
1.00	2.16693	0.0	0.0	-10.62040	0.0

Suivant Λ, $\vec{k} = 2\pi/a(\eta,\eta,\eta)$ avec $\eta \in (0;0,5)$ et $B(\vec{k})$ prend la forme

$$B(\kappa,\kappa|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} 0 & a & a \\ a & 0 & a \\ a & a & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad B(1,2|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} 0 & b+ic & b+ic \\ b+ic & 0 & b+ic \\ b+ic & b+ic & 0 \end{pmatrix}$$

	η	a	b	c
Γ	0.0	-4.18880	-4.18880	0.0
	0.025	-4.18522	-4.19375	0.39448
	0.050	-4.17460	-4.20851	0.78607
	0.075	-4.15720	-4.23277	1.17192
	0.100	-4.13347	-4.26602	1.54927
	0.125	-4.10399	-4.30755	1.91545
	0.150	-4.06952	-4.35645	2.26795
	0.175	-4.03092	-4.41153	2.60447
	0.200	-3.98916	-4.47181	2.92288
	0.225	-3.94528	-4.53557	3.22133
	0.250	-3.90037	-4.60130	3.49923
	0.275	-3.85554	-4.66730	3.75226
	0.300	-3.81199	-4.73170	3.98244
	0.325	-3.77049	-4.79257	4.18807
	0.350	-3.73233	-4.84788	4.36877
	0.375	-3.69835	-4.89559	4.52451
	0.400	-3.66937	-4.93356	4.65552
	0.425	-3.64609	-4.95976	4.76238
	0.450	-3.62903	-4.97213	4.84592
	0.475	-3.61864	-4.96871	4.90723
L	0.500	-3.61515	-4.94765	4.94765

Suivant Z, $k = 2\pi/a(1,\eta,0)$ avec $\eta \in (0;0,5)$ et $B(\vec{k})$ prend la forme

$$B(\kappa,\kappa|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & -a-b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad ; \quad B(1,2|\vec{k}) = \frac{1}{v_a}\begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & -id \\ 0 & -id & 0 \end{pmatrix}$$

η	a	b	c	d
0.0	-4.23266	2.16693	0.0	-10.62040
0.10	-4.14405	2.03393	-2.11004	-10.54990
0.20	-3.60337	1.64159	-4.09271	-10.32950
0.30	-2.79031	1.01114	-5.84596	-9.93415
0.40	-1.81335	0.18128	-7.30978	-9.32631
0.50	-0.76301	-0.78301	-8.46339	-8.46339